

Série : E  
N° D'ORDRE : 147

---

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**HENRI CHARTIER**

Docteur en Chimie Organique

**Additions Electrophiles en Séries**

**Crotonique et Vinylacétique**

Soutenue publiquement le 6 Mai 1971 devant la commission d'examen

---

M. R. RAMBAUD..... *Président*

M. A. KERGOMARD.. }  
M. R. VESSIÈRE..... } *Membres du Jury*







Série : E  
N° D'ORDRE : 147

---

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**HENRI CHARTIER**

Docteur en Chimie Organique

**Additions Electrophiles en Séries**

**Crotonique et Vinylacétique**

Soutenue publiquement le 6 Mai 1971 devant la commission d'examen

M. R. RAMBAUD..... *Président*

M. A. KERGOMARD .. }  
M. R. VESSIÈRE..... } *Membres du Jury*

THÈSE

Présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

Pour obtenir

le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

par

HENRI CHARTIER

Docteur en Chimie



Athènes, École Supérieure de Sciences

Chimie et Physique

Thèse présentée et soutenue publiquement le 14 mai 1924

Président du Jury : M. G. BOURGEOIS

M. J. BOURGEOIS

M. J. BOURGEOIS



## FACULTE DES SCIENCES

turned    G    water    ●    today    ●    people    ●    about    G    house    ●    what    ●    how    ●    how    ●    how

ASSESSEUR : M. CHADEYRAS Marcel

|                              |                          |
|------------------------------|--------------------------|
| M. RAMBAUD René              | Chimie                   |
| M. ROQUES Maurice            | Géologie                 |
| M. LAPADU-HARGUES            | Minéralogie              |
| M. LUTZ Hubert               | Biologie animale         |
| M. RAOULT Gaston             | Physique                 |
| M. CHAMPAGNAT Paul           | Physiologie végétale     |
| M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain | Chimie                   |
| M. AVAN Jean-Louis           | Physique expérimentale   |
| Mme HENNEQUIN Françoise      | Mathématiques pures      |
| Mlle BERTHET Ginette         | Physique                 |
| M. LOISEAU Jean              | Botanique                |
| M. COMBE René                | Physique                 |
| M. DE PUYTORAC Pierre        | Zoologie                 |
| Mme AVAN Madeleine           | Physique                 |
| Mlle DONDON Marie-Louise     | Chimie physique          |
| M. DELOST Paul               | Physiologie animale      |
| M. VIALARD André             | Chimie                   |
| M. KOHLMULLER Robert         | Chimie minérale          |
| M. GUILLAUME Marcel          | Algèbre                  |
| M. COMBE Jean                | Physique                 |
| M. HENNEQUIN Paul            | Mathématiques appliquées |
| M. L'HERITIER Philippe       | Génétique                |
| M. VESSIERE Roger            | Chimie organique         |
| M. BAILLAUD Lucien           | Botanique                |
| M. BERNARD Maurice           | Physique                 |





|           |                           |
|-----------|---------------------------|
| M. N..... | Chaire de Chimie physique |
| M. ACCARY | Métallurgie au C.U.S.T.   |

#### PROFESSEURS ASSOCIES

|                    |                          |
|--------------------|--------------------------|
| M. ROCCOS Pantelis | Mathématiques pures      |
| M. PEREZ           | Mathématiques appliquées |

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

|                           |                      |
|---------------------------|----------------------|
| M. PETERLONGO Jean-Marc   | Géologie             |
| M. BATHIER Marcel         | Physique             |
| Mlle DUCHER Suzanne       | Chimie               |
| M. FALGAS Maurice         | Mathématiques pures  |
| M. MARTINET Pierre        | Chimie               |
| M. MAISONNEUVE Jacques    | Géologie             |
| M. CAPESTAN Michel        | Chimie               |
| M. LENOIR Marcel          | Mathématiques pures  |
| M. THOMAS Jean            | Physique             |
| M. ISABELLE Didier        | Physique             |
| M. SOULAGE René           | Géophysique générale |
| M. COURDUROUX Jean-Claude | Botanique            |

#### MAITRES DE CONFERENCES

|                          |                                 |
|--------------------------|---------------------------------|
| M. DUFAURE Jean-Pierre   | Cytophysiologie                 |
| M. BADRIKIAN Albert      | Mathématiques appliquées        |
| M. GRAIN Jean            | Zoologie et Biologie cellulaire |
| Mme BESSERRE Anne-Marie  | Mathématiques pures             |
| M. JEAN Claude           | Physiologie animale             |
| M. LE THAN PHONG         | Mathématiques pures             |
| M. MIGNOT Jean-Pierre    | Zoologie                        |
| M. VELLEGEY Georges      | Psycho-physiologie              |
| M. COUSSEINS Jean-Claude | Chimie                          |
| M. LEMAIRE Jacques       | Chimie                          |
| M. CHADEYRAS Marcel      | Mathématiques pures             |
| M. BOILLAT Guy           | Mathématiques pures             |
| M. CADORET Robert        | Physique                        |
| M. LE MEN François       | Physique                        |





Je vous envoie ce petit livre de lecture  
pour vous aider à lire et à écrire.  
C'est un livre de lecture et d'écriture.

Je vous envoie ce petit livre de lecture  
pour vous aider à lire et à écrire.  
C'est un livre de lecture et d'écriture.

A MES PARENTS .

Je vous envoie ce petit livre de lecture  
pour vous aider à lire et à écrire.  
C'est un livre de lecture et d'écriture.

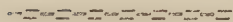
Je vous envoie ce petit livre de lecture  
pour vous aider à lire et à écrire.  
C'est un livre de lecture et d'écriture.

Je vous envoie ce petit livre de lecture  
pour vous aider à lire et à écrire.  
C'est un livre de lecture et d'écriture.





## AVANT - PROPOS



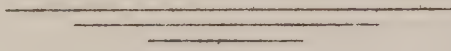
*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique IV de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, sous la direction de Monsieur le Professeur VESSIERE.*

*Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il nous a prodigués tout au long de ce travail.*

*Monsieur le Professeur RAMBAUD nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de notre jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre gratitude et de notre respectueux attachement.*

*Nous assurons Monsieur le Professeur KERGOMARD de notre vive reconnaissance pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de participer à ce jury, et pour les critiques et conseils judicieux qu'il nous a aimablement prodigués.*

*Nos remerciements s'adressent également à tous nos camarades de laboratoire, dont nous avons pu apprécier l'esprit d'entraide.*



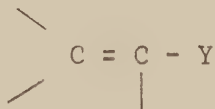




- INTRODUCTION -

-----

La réactivité nucléophile des systèmes du type :



dans lesquels  $\text{Y} = \text{CN}, \text{COOR}, \text{COOH}, \text{CH}_2\text{CN}, \text{CH}_2\text{COOR}, \text{CH}_2\text{COOH}$ , a fait l'objet de travaux très détaillés. Beaucoup moins nombreuses sont les études concernant le comportement de ces éthyléniques vis à vis des réactifs électrophiles. Il est vrai que le groupement Y, attracteur d'électrons, appauvrit la densité électronique au niveau de la double liaison et rend l'attaque d'un réactif électrophile plus difficile.

En 1886, MELIKOFF (1) signale que l'acide crotonique trans fixe les éléments de l'acide hypochloreux en formant l'acide chloro-2 hydroxy-3 butanoïque fondant à  $62^\circ$ , la forme cis conduisant pour sa part à l'acide chloro-2 hydroxy-3 butanoïque fondant à  $80,5^\circ$ .

L. MOELANTS (2), en 1943, indique que les nitriles cis et trans crotoniques additionnent également l'acide hypochloreux en donnant, dans les deux cas, un chloro-2 hydroxy-3 butane nitrile. Le produit obtenu au départ du nitrile cis ayant des constantes physiques différentes de celui formé à partir de la variété trans, l'auteur pense avoir isolé les deux formes stéréoisomères du nitrile saturé.

En série vinylacétique, on note une étude de R. FROGNIER (3) sur l'addition de l'acide hypobromeux au nitrile vinylacétique. L'auteur signale obtenir un rendement quantitatif en dérivé bromohydroxylé.

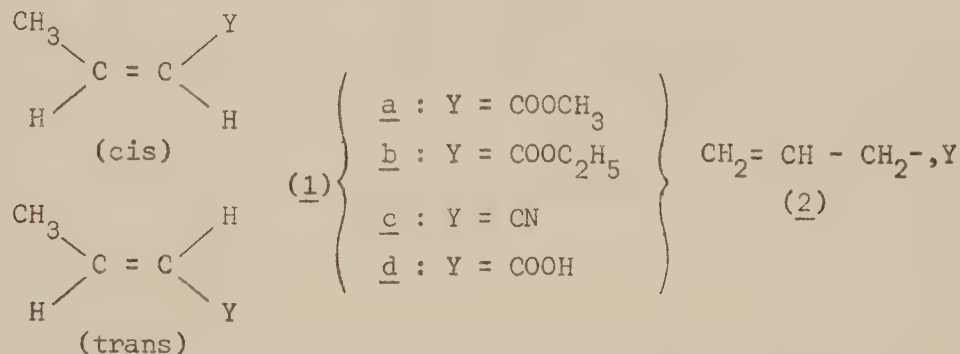
Ces études n'ayant conduit qu'à des résultats très fragmentaires, il nous a semblé utile de reprendre ce problème, dans le cadre d'une étude générale sur la réactivité des esters, nitriles et acides  $\alpha, \beta$  et  $\beta, \gamma$  insaturés, réalisée dans notre laboratoire. Nous présentons les résultats que nous avons obtenus dans l'hydroxyhalogénéation, l'alcoxyhalogénéation et l'alkylthiohalogénéation de dérivés crotoniques et vinylacétiques.

Notre mémoire se divise en six chapitres.

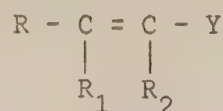
Dans un premier chapitre, nous indiquerons brièvement comment nous avons accédé aux matières premières et aux réactifs.



Le second et le troisième chapitres traitent de l'action des acides hypochloreux et hypobromeux, des hypochlorite et hypobromite de tertiaire, respectivement sur les dérivés crotoniques (1) et vinylacétiques (2).



Les additions des halogénures de sulfényles seront décrites dans le chapitre IV. Elles ont été réalisées sur des dérivés du type :



dans lesquels :

- R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, Y = COOCH<sub>3</sub> : crotonates de méthyle cis et trans
- R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, Y = CN : nitriles crotoniques cis et trans.
- R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, Y = COCl : chlorure de crotonoyl trans.
- R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, Y = SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> : méthylpropénylsulfone cis et trans
- R = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = H, Y = CN : nitriles angélique et tiglique.
- R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, Y = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> : cinnamate d'éthyle trans.
- R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Cl, Y = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> : α-chlorocrotonate d'éthyle trans.
- R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = Cl, R<sub>2</sub> = H, Y = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> : β-chlorocrotonate d'éthyle trans.
- R = R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Cl, Y = COOCH<sub>3</sub> : α-chloroacrylate de méthyle.
- R = R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, Y = CH<sub>2</sub>-CN : nitrile vinylacétique.

Dans un cinquième chapitre, nous abordons le problème posé par le mécanisme de la transposition observée chez les dérivés méthylthiohalogénés, ainsi que la stéréochimie des produits obtenus.

Enfin, nous réservons le sixième chapitre aux détails expérimentaux et à la description des produits formés.





- CHAPITRE I -

---

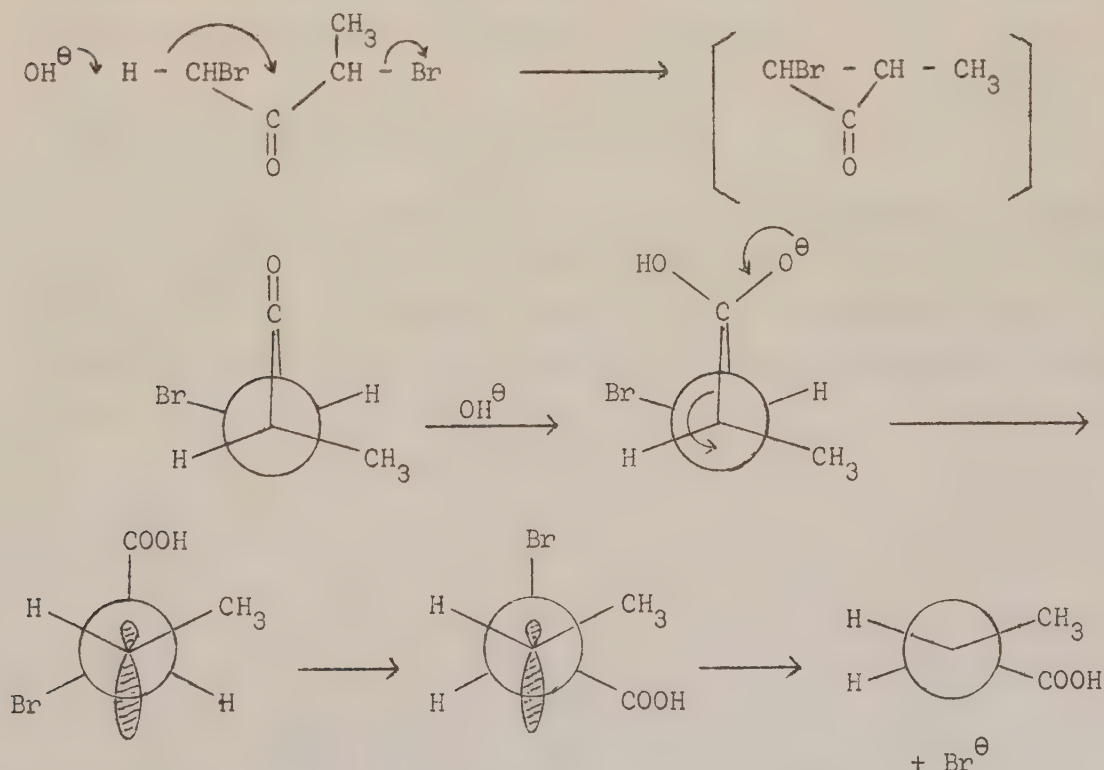
METHODES D'ACCES AUX  
MATIERES PREMIERES ET  
AUX REACTIFS.

- 1°) MATIERES PREMIERES.

- A) DERIVES CROTONIQUES.

- a) L'acide crotonique trans a été utilisé sous sa forme commerciale après recristallisation.

La préparation de l'isomère cis a pu être menée à bien en utilisant la méthode de RAPPE (4) (transposition de Favorski), au départ de la dibromo-1,3 butanone; nous indiquons ci-dessous les différentes étapes de cette réaction :



- b) Les méthodes permettant d'accéder aux nitriles crotoniques cis et trans ont été abondamment décrites. Elles font souvent appel à l'isomérisation du nitrile vinylacétique sous l'action d'agents basiques tels que le phénate de sodium (5), ou la diéthylamine (6), et conduisent générale-





ment à un mélange d'isomères crotoniques cis et trans, dans des proportions variables.

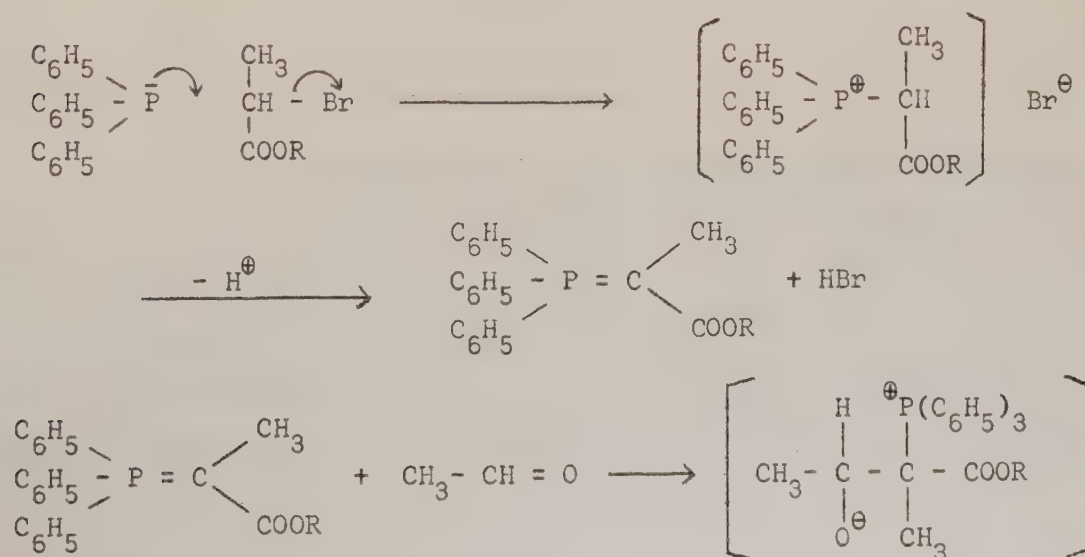
- c) Les crotonates de méthyle et d'éthyle trans sont aisément accessibles, par estérification de l'acide crotonique trans, en présence d'acide sulfurique. Leurs isomères de configuration cis sont beaucoup moins connus. La littérature (7) mentionne cependant la possibilité de les préparer en traitant le cis crotonate d'argent par l'iodure de méthyle ou d'éthyle. Ce procédé, nécessitant au départ, une certaine quantité d'acide cis, paraît peu avantageux. Par contre, l'hydrogénation catalytique des tétrolates correspondants (catalyseur de LINDLAR) permet d'accéder aux esters cis.

- d) La préparation du chlorure de crotonoyl trans (8) a pu être menée à bien, en soumettant l'acide crotonique à l'action du chlorure de thionyle.

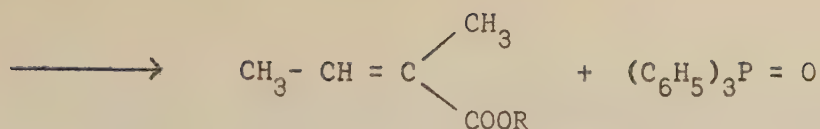
- e) Nous avons eu également à réaliser la synthèse de la méthylpropénysulfone. Sa préparation fait appel aux quatre transformations successives résumées dans le tableau I. L'obtention du sulfure d'allyle et de méthyle au départ du chlorure d'allyle a été décrite par PRICE et GILLIS (9). Les trois étapes suivantes, décrites par O'CONNOR et LYNESS (10), conduisent au produit final par une transposition allyl-propénylique en milieu basique (NaH / D.M.S.O.) suivie d'une oxydation en deux temps, par le peroxyde d'hydrogène pour obtenir le sulfoxyde et par l'hypochlorite de sodium pour transformer ce dernier en sulfone.

#### - B) DERIVES CROTONIQUES SUBSTITUES.

- a) Nitriles angélique et tiglique. La littérature mentionne plusieurs synthèses réalisées en séries angélique et tiglique. Les esters, en particulier, sont accessibles par le procédé de WITTIG au départ d'  $\alpha$ -bromopropionate de méthyle (ou d'éthyle), de triphénylphosphine et d'acétaldéhyde (11).







Il ne semble pas toutefois que ce procédé ait été appliqué aux nitriles, le nitrile  $\alpha$ -bromopropionique étant lui-même d'accès peu aisé. Pour préparer les nitriles angélique et tiglique, nous avons utilisé la méthode de BUCKLES et MOCK (12); la cyanhydrine de la butanone, traitée par le chlorure de thionyle, permet d'obtenir les nitriles  $\alpha$ -méthylcrotoniques cis et trans, accompagnés d'un peu de chloro-2 méthyl-2 butane nitrile, aisément séparable.

-b) Esters  $\alpha$  et  $\beta$ -chlorocrotoniques.

Nous avons obtenu les esters  $\alpha$ -chlorocrotoniques soit par isomérisation prototropique des  $\alpha$ -chlorovinylacétates (13), soit par traitement des esters dichloro-2,3 butyriques par la pyridine selon la méthode de PFEIFFER (14).

Le  $\beta$ -chlorocrotonate d'éthyle s'obtient facilement, par action du pentachlorure de phosphore sur l'acétylacétate d'éthyle. (15, 16)

-c)  $\alpha$ -chloroacrylate de méthyle.

Nous avons pu obtenir cet ester en traitant par la quinoléine, le dichloro-2,3 propionate de méthyle. (17)

-d) Dérivés vinylacétiques.

Les méthodes maintenant classiques (18, 19, 20) permettent d'accéder avec de bons rendements au nitrile, à l'acide et aux esters vinylacétiques.

Le tableau I résume les méthodes d'accès à ces différentes matières premières.

- 2°) REACTIFS.

- A) REACTIFS DE CHLOROHYDROXYLATION.

L'acide hypochloreux peut être obtenu par simple barbotage de chlore dans l'eau. Cependant, la solubilité restreinte entraîne l'utilisation d'un volume important de la solution obtenue pour saturer une faible quantité d'alcène. Il est tout de même possible de limiter le volume de la phase aqueuse en consommant l'acide hypochloreux dès sa formation: G. BRAUN (21) obtient l'acide  $\alpha$ -chloro  $\beta$ -hydroxybutyrique en faisant barboter un lent courant de chlore dans une solution aqueuse d'acide





crotonique. S. MARMOR et J. G. MAROSKI (22) opèrent avec une solution d'acide hypochloreux étendue d'acétone, sur des éthyléniques peu solubles dans l'eau.

Enfin, une méthode aisée et efficace consiste à libérer l'acide hypochloreux de l'un de ses sels. BLOURY, LAROCHE et RUMPF (29) le préparent par action du gaz carbonique sur le chlorure de chaux.



Pour notre part, nous avons choisi de préparer l'acide hypochloreux au départ de son sel de sodium sous l'action de l'acide acétique. Les solutions concentrées d'hypochlorite (Extrait de Javel) sont facilement accessibles et leur concentration (45 à 50° chlorométriques) permet de travailler sur des volumes raisonnables.

#### - B) REACTIFS DE BROMOHYDROXYLATION.

On peut, comme précédemment, utiliser une solution aqueuse de l'halogène. R. FROGNIER (3) signale la possibilité de saturer le butène-2 nitrile par agitation avec une émulsion d'eau de brome dans le tétrachlorure de carbone.

Parmi les procédés permettant de préparer l'acide hypobromeux au sein du milieu réactionnel, nous avons retenu celui de A. KERGOMARD (23), qui met à profit la réaction d'échange :



L'utilisation d'une solution commerciale d'hypochlorite et d'une quantité convenable de bromure de sodium permet de libérer, au moment voulu, l'acide hypobromeux en milieu acétique.

#### - C) REACTIFS DE BROMOALCOXYLATION.

La méthode la plus ancienne consiste à traiter par le brome une solution alcoolique d'alcène. Le procédé est aisé et économique, mais il présente cependant l'inconvénient de former — outre le produit attendu — des quantités non négligeables de dérivé dihalogéné.

Les réactifs organiques N-bromés — N-bromosuccinimide (24) ou N-bromoacétamide (25) — utilisés en milieu alcoolique permettent d'obtenir, au départ de composés éthyléniques, des dérivés bromoalcoxylés.





Toutefois, l'utilisation plus récente de l'hypobromite de ter-butyle (H.B.B.T.) a retenu notre attention. Facilement accessible, il s'obtient par estérification directe de l'acide hypobromeux. Le mode opératoire décrit par A. KERGOMARD (23, 26), puis modifié par NAUDET et coll. (27), permet d'obtenir ce réactif avec une pureté satisfaisante. Son action sur des éthyléniques en milieu alcoolique conduit à des bromoéthers, généralement avec de très bons rendements. (26, 28).

- D)        REACTIFS DE CHLOROALCOXYLATION.

---

Comme dans le cas précédent, la méthode classique consiste à traiter un alcène par l'halogène en milieu alcoolique; la formation du dérivé chloroalcoxylé est alors concurrencée par celle du dérivé dichloré.

Pour notre part, nous avons retenu la méthode faisant appel à l'hypochlorite de ter-butyle (H.C.B.T.). Réactif d'accès aussi aisé que son homologue bromé — on utilise, pour le préparer, le même mode opératoire mais sans bromure de sodium — il permet d'accéder aux dérivés chloroalcoxylés avec de bons rendements (30).

- E)        REACTIFS DE CHLOROTHIOALCOXYLATION.

---

La littérature mentionne (53, 54, 55) la possibilité d'accéder à des dérivés chlorothioalcoxylés en saturant un alcène par des réactifs tels que le chlorure de méthane sulfényle ou le chlorure de benzène sulfényle. Ces réactifs s'obtiennent par action directe du chlore, respectivement sur le disulfure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ ) ou sur le thiophénol. On trouvera, dans la partie expérimentale, les détails concernant leur préparation.

---

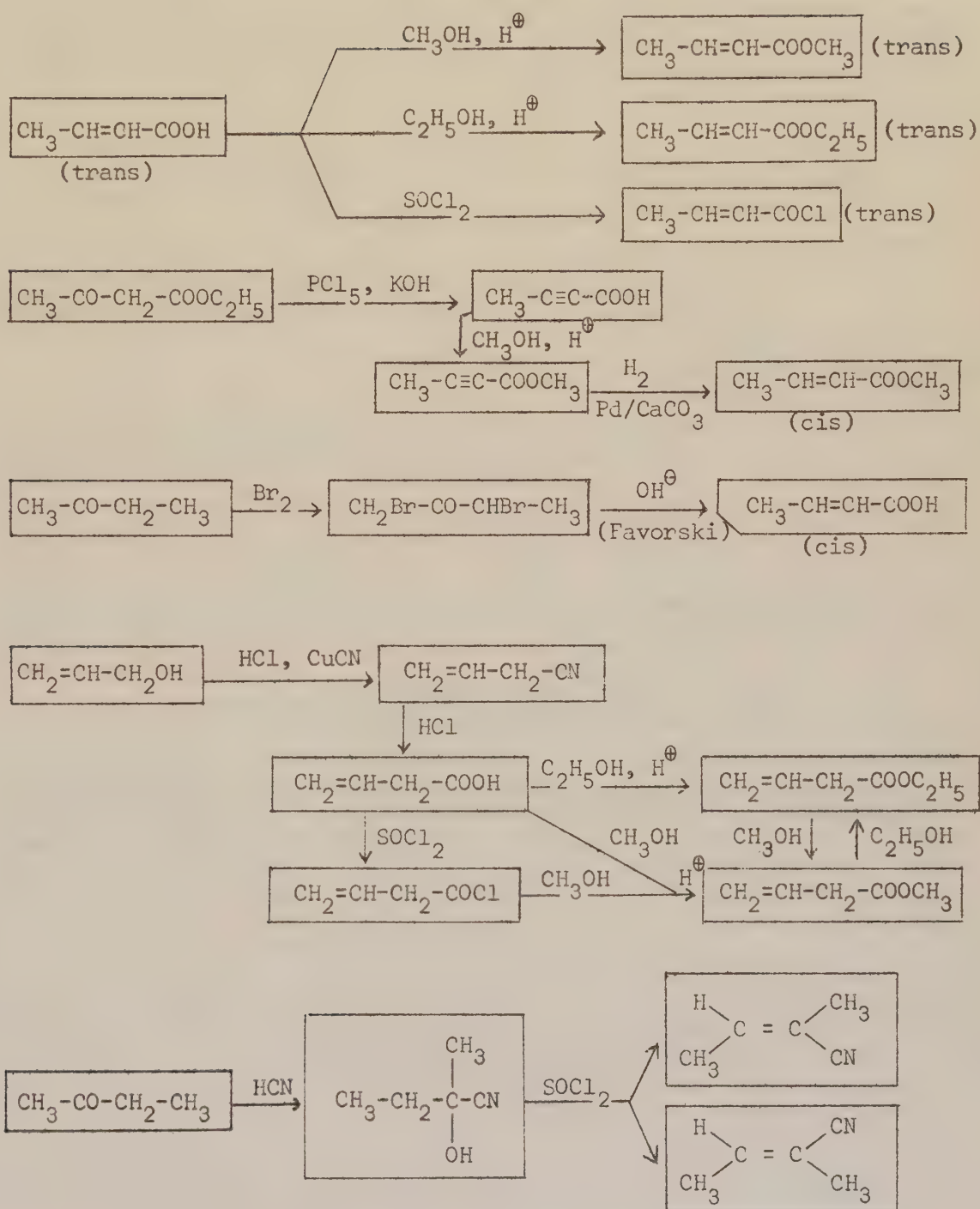
---

---



- TABLEAU I -

METHODES D'ACCES  
AUX MATIERES PREMIERES.

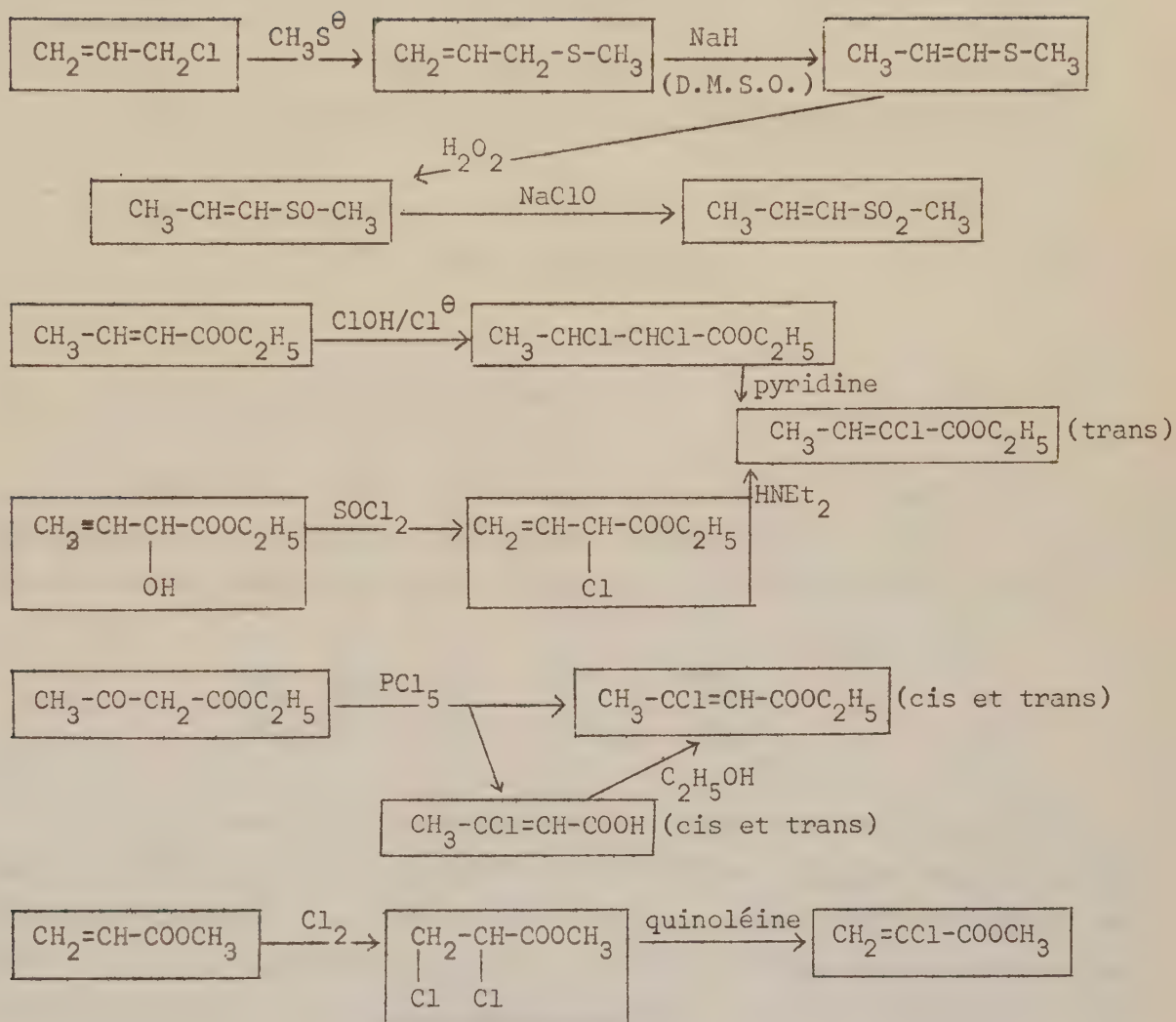






- TABEAU I -

(suite)





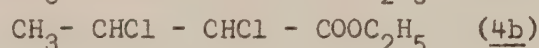
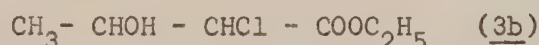
- CHAPITRE II -

ACTION DES ACIDES HYPOCHLOREUX ET HYPOBROMEUX,  
DE L'HYPOCHLORITE ET DE L'HYPOBROMITE  
DE TER-BUTYLE  
EN SERIE CROTONIQUE.

- 1°) ESTERS CROTONIQUES

-a) Action de l'acide hypochloreux.

Lorsqu'on soumet le crotonate d'éthyle trans à l'action de l'acide hypochloreux, deux produits liquides, séparables par distillation, prennent naissance. Leur étude nous a conduit à leur attribuer les formules :



Le dichloro-2,3 butanoate d'éthyle (4b) avait été préparé par MICHAEL et BROWNE (31), puis par CHATTAWAY et IRVING (32), par estérification de l'acide dichloré. Aux fins d'identification, nous avons soumis notre ester à l'action de la pyridine selon la méthode de PFEIFFER (14). L'élimination d'une molécule d'hydracide permet d'isoler l' $\alpha$ -chlorocrotonate d'éthyle trans.

Le chloro-2 hydroxy-3 butanoate d'éthyle (3b) était, lui aussi, connu (33). Traitée par l'anhydride phosphorique selon la méthode de BRAUN (21), notre chlorhydrine conduit à l'acide et à l'ester  $\alpha$ -chlorocrotoniques trans, ce qui en confirme la formule.

Dans son spectre de R.M.N, on relève la présence d'un doublet d'intensité 3, centré à 1,31 ppm, caractéristique du groupement  $\text{CH}_3$ , d'un doublet d'intensité 1 à 4,11 ppm, de constante de couplage de 2,8 Hz, et d'un multiplet d'intensité 1 à 3,95 - 4,50 ppm, ces deux signaux correspondant aux protons tertiaires portés par les carbones  $\alpha$  et  $\beta$ . La fonction hydroxylique apparait sous forme d'un singulet isolé, à 3,57 ppm. Le groupement éthyle de la fonction ester donne lieu à un triplet d'intensité 3

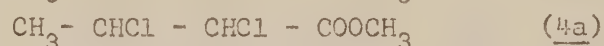




à 1,33 ppm, et un quadruplet d'intensité 2 à 4,24 ppm. Ces deux derniers multiplets, bien que nettement définis, recouvrent cependant partiellement les autres transitions dues aux protons en  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  dans la molécule.

Afin d'éviter de telles interférences, il nous a semblé intéressant de travailler parallèlement sur des esters méthyliques, dont les protons du groupe  $\text{COOCH}_3$  donnent lieu à une seule et unique transition. De ce fait, nous avons été amené à étudier l'action sur le crotonate de méthyle trans, de l'acide hypochloreux.

L'addition conduit, comme dans le cas précédent, à deux esters chlorohydroxylé (3a) et dichloré (4a) :



Le premier de ces composés présente en R.M.N. un doublet d'intensité 3 centré à 1,29 ppm, attribuable au groupement  $\text{CH}_3$ , un doublet à 4,06 ppm et un double quadruplet à 4,18 ppm, chacun d'intensité 1, correspondant aux hydrogènes tertiaires vicinaux. Les groupements OH et  $\text{CH}_3$  apparaissent sous forme de deux singulets d'intensités 1 et 3, centrés respectivement à 3,49 et 3,80 ppm.

L'ester dichloré(4a) donne lieu pour sa part, à un doublet d'intensité 3, centré à 1,67 ppm correspondant au groupement  $\text{CH}_3$ , un doublet à 4,21 ppm (de constante de couplage de 2,8 Hz) et un double quadruplet à 4,26 ppm pouvant être attribués aux atomes d'hydrogène portés par les carbones  $\alpha$  et  $\beta$ . A 3,82 ppm, on relève en outre la présence d'un singulet d'intensité 3 correspondant au groupement méthyle de la fonction ester.

Dans de telles additions, la formation des esters dichlorés est liée à la présence d'ions  $\text{Cl}^\ominus$  dans le milieu réactionnel. En effet, nous avons pu vérifier qu'un excès d'ions chlorures provoquait un accroissement du rendement en dérivé dihalogéné, aux dépens de la chlorhydrine. Pour celà, nous avons réalisé l'addition de l'acide hypochloreux sur le crotonate d'éthyle trans en présence de solutions saturées en chlorure de potassium, en chlorure de magnésium et en chlorure de lithium. Le tableau II résume, pour chacune de ces opérations, les pourcentages des esters (3b) et (4b) constituant le produit saturé.



- TABLEAU II -

Fourcentages des esters dichloré (4b)  
et chlorohydroxylé (4a) dans le produit saturé,  
en fonction de la concentration en ions  $\text{Cl}^\ominus$ .

|                        | $\text{C}_{\text{Cl}^\ominus} \text{ éq. } / 1$ | ESTER<br>DICHLORE | ESTER<br>CHLOROHYDROXYLE |
|------------------------|-------------------------------------------------|-------------------|--------------------------|
| - $\text{H}_2\text{O}$ | 1 (*)                                           | 8 %               | 92 %                     |
| - Solution saturée     |                                                 |                   |                          |
| en $\text{KCl}$        | 4,8                                             | 25 %              | 75 %                     |
| en $\text{MgCl}_2$     | 10,2                                            | 42 %              | 58 %                     |
| en $\text{LiCl}$       | 15,7                                            | 53 %              | 47 %                     |

(\*) Compte tenu de la quantité d'ions  $\text{Cl}^\ominus$  apportés par la solution d'hypochlorite.

Nous avons également soumis à l'action de l'acide hypochloreux le crotonate d'éthyle cis. La saturation de cet ester, réalisée dans des conditions identiques à celles utilisées pour son isomère trans, conduit à un chloro-2 hydroxy-3 butanoate d'éthyle (3b') de caractéristiques très voisines du produit (3b). Toutefois, leurs spectres de R.M.N. diffèrent par quelques éléments. Celui de la chlorhydrine (3b') présente un doublet centré à 1,31 ppm correspondant au groupe méthyle. Un multiplet situé à 3,90 - 4,45 ppm et un doublet à 4,12 ppm peuvent être attribués aux protons portés par les carbones  $\alpha$  et  $\beta$  ; ces signaux interfèrent avec les quatre transitions du groupement méthylénique (4,23 ppm) de la fonction ester. La constante de couplage vicinal (1,1 Hz) est différente de celle observée chez le composé (3b) (2,8 Hz), ce qui laisse à penser que les deux dérivés (3b) et (3b') constituent un couple d'isomères géométriques.

Il est également vraisemblable qu'un ester dichloré puisse également se former dans cette addition. Nous avons cependant opéré sur des quantités trop faibles d'ester cis pour pouvoir espérer isoler ce produit qui, selon toute vraisemblance, ne saurait constituer plus de 10 % du mélange saturé.

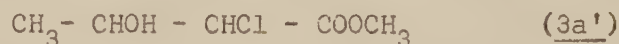
En revanche, nous avons été assez heureux pour pouvoir étudier le comportement du crotonate de méthyle cis, dont nous disposions en plus





grande quantité.

Traité par l'acide hypochloreux dans des conditions analogues à celles utilisées pour les éthyléniques précédents, l'ester méthylique *cis* conduit à une chlorhydrine (3a') de caractéristiques très voisines de celles du produit (3a).



Son spectre de R.M.N. présente, à 1,25 ppm, un doublet d'intensité 3 attribuable au groupement méthyle, et à 3,79 ppm, le singulet d'intensité 3 de la fonction carbométhoxy. On note également un multiplet à 4,20 ppm comportant un doublet (4,18 ppm) de 4,8 Hz, cet ensemble d'intensité 2 pouvant être attribué aux protons tertiaires. Le groupement hydroxylique donne lieu à un singulet isolé d'intensité 1, à 3,44 ppm. Ce spectre présente donc quelques différences d'avec celui réalisé sur l'ester (3a); les composés (3a) et (3a') constituent vraisemblablement un couple d'isomères.

Il présente en outre quelques signaux de faible intensité, à 1,64 ppm en particulier, qui laissent entrevoir la présence d'une petite quantité d'un dérivé dichloré.

Réalisée en présence de chlorure de lithium, l'addition d'acide hypochloreux sur le crotonate de méthyle *cis* conduit essentiellement à un dichlorure (4a') dont le spectre de R.M.N. présente effectivement un doublet d'intensité 3 centré à 1,64 ppm. Outre un singulet à 3,81 ppm attribuable à la fonction ester, on note la présence d'un doublet à 4,47 ppm, de constante de couplage 2 Hz, et d'un double quadruplet à 4,30 ppm, ces deux signaux caractérisant respectivement les hydrogènes tertiaires en  $\alpha$  et en  $\beta$ . Les valeurs des glissements chimiques et celle de la constante de couplage vicinal diffèrent sensiblement de celles observées chez l'ester dichloré (4a). Les dichlorures (4a) et (4a') semblent constituer deux formes diastéréoisomères.

#### -b) Action de l'acide hypobromeux.

Nous avons également étudié l'action, sur le crotonate d'éthyle *trans*, de l'acide hypobromeux. L'hypobromite utilisé provient de la réaction :



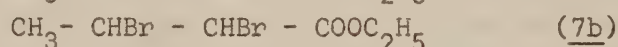
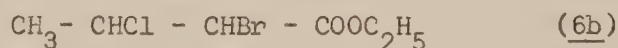


Deux modes opératoires sont envisageables :

- A) Une solution d'hypochlorite est versée peu à peu dans l'émulsion contenant le bromure de sodium : l'hypobromite se forme dans le milieu réactionnel.
- B) Une solution commune d'hypochlorite et de bromure est additionnée au mélange organique : l'hypobromite est formé avant son addition au milieu réactionnel.

Nous avons pu constater que le mode opératoire adopté influait de façon appréciable sur la nature des produits obtenus.

L'ester éthylique, traité selon le procédé (A) conduit à un mélange de deux composés saturés dont l'étude permet d'en attribuer les formules :



Le second composé était déjà connu (34) comme sous-produit dans l'action du N-bromosuccinimide sur le crotonate d'éthyle. Traité par la pyridine, notre ester (7b) conduit à l' $\alpha$ -bromocrotonate d'éthyle trans.

L'ester (6b), en revanche, n'était pas connu. Nous avons pu nous assurer des positions respectives des deux atomes d'halogènes en le soumettant à l'action de l'éthylate de sodium; l'élimination d'une molécule de chlorure d'hydrogène s'accompagne de la formation d' $\alpha$ -bromocrotonate d'éthyle.

On ne note, dans cette opération, aucune formation de bromhydrine.

L'emploi du procédé (B) nous a donné des résultats différents.

Deux produits liquides, séparables par distillation, prennent naissance dans cette opération. L'un constitue l'ester bromochloré (6b) décrit précédemment. L'étude du second permet de lui attribuer la formule



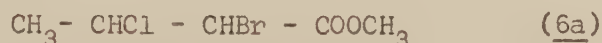
Déshydraté sur anhydride phosphorique, ce composé conduit à l' $\alpha$ -bromocrotonate d'éthyle trans, ce qui confirme les positions de l'atome de brome et du groupement hydroxyle. Cette bromhydrine avait été préparée antérieurement par OWEN, GLADYS et FIELD (34) par action du N-bromosuccinimide sur le crotonate d'éthyle.





Nous avons réalisé également les additions d'acide hypobromeux sur le crotonate de méthyle trans.

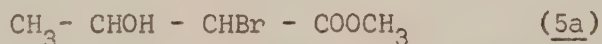
L'emploi du procédé (A) conduit aux deux dérivés dihalogénés :



Le spectre du premier composé comporte un doublet d'intensité 3 centré à 1,74 ppm, un double quadruplet d'intensité 1 à 4,34 ppm correspondant au proton tertiaire en position  $\beta$ , un doublet d'intensité 1, de constante de couplage de 4,0 Hz, centré à 4,11 ppm correspondant à l'atome d'hydrogène en  $\alpha$  et enfin un singulet d'intensité 3 à 3,80 ppm attribuable au groupement  $\text{COOCH}_3$ .

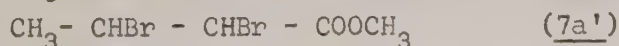
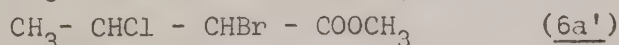
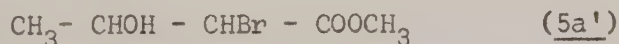
Dans le spectre de l'ester dibromé (7a), le groupement  $\text{CH}_3$  apparaît sous forme d'un doublet d'intensité 3 à 1,90 ppm. Deux signaux d'intensité totale 2 (un double quadruplet à 4,38 ppm et un doublet à 4,34 ppm de constante de couplage 4,8 Hz) peuvent être attribués aux hydrogènes vicinaux. On note en outre un singulet d'intensité 3 à 3,80 ppm, caractéristique de la fonction ester.

Comme dans le cas de l'ester éthylique, l'utilisation du procédé (B) permet d'accéder à l'ester bromochloré (6a) ainsi qu'à la bromhydrine :



Ce composé présente, en R.M.N, un doublet d'intensité 3 centré à 1,38 ppm attribuable au groupement méthyle. Deux singulets d'intensités 1 et 3 à 3,50 et 3,80 ppm caractérisent la fonction alcool et le groupement  $\text{COOCH}_3$ . On relève en outre la présence d'un signal complexe d'intensité 2 comportant, à 4,11 ppm un doublet de constante de couplage 4,8 Hz et à 4,23 ppm un double quadruplet, et caractérisant les protons vicinaux en  $\alpha$  et  $\beta$ .

L'addition d'acide hypobromeux sur le crotonate de méthyle cis a été réalisée selon les deux modes opératoires décrits précédemment. Le procédé (A) conduit à deux esters dihalogénés (6a') et (7a'), la méthode (B) fournissant pour sa part les composés (5a') et (6a').





L'étude des spectres de R.M.N. de ces trois composés (voir tableau VI) indiquent qu'ils constituent les formes diastéréoisomères des esters (5a), (6a) et (7a).

-c) Action de l'hypochlorite de ter-butyle.

L'action de l'hypochlorite de ter-butyle sur une solution méthanolique de crotonate d'éthyle trans conduit à un seul composé, que nous avons identifié, par R.M.N., à l' $\alpha$ -chloro  $\beta$ -méthoxy butanoate d'éthyle :



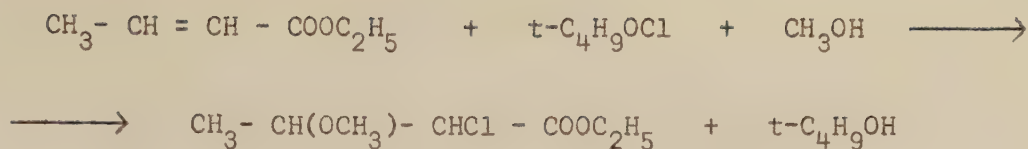
Le spectre de cet ester présente un signal d'intensité 6 comportant un doublet à 1,26 ppm et un triplet à 1,31 ppm attribuables aux deux groupements méthyles situés aux extrémités de la molécule. On note également à 3,32 ppm, un singulet d'intensité 3 correspondant au groupement méthoxy. On relève en outre un massif complexe d'intensité 4, dans lequel l'agrandissement permet de discerner un quadruplet de même constante (7,1 Hz) que le triplet à 1,31 ppm, correspondant aux protons méthyléniques de la fonction ester, un doublet centré à 4,0 ppm de constante de couplage 7,8 Hz dû à l'atome d'hydrogène en  $\alpha$ , et un double quadruplet centré à 3,68 ppm correspondant à l'hydrogène en  $\beta$ .

Le crotonate d'éthyle cis, traité dans les mêmes conditions, permet d'accéder à un ester (8b') diastéréoisomère du précédent. Nous l'avons identifié par R.M.N; son spectre présente de fortes analogies avec celui réalisé sur l'ester (8b); toutefois, des différences interviennent au niveau des glissements chimiques et de la constante de couplage vicinal : le groupement méthyle apparaît sous forme d'un doublet centré à 1,22 ppm. Le doublet de l'hydrogène en  $\alpha$  et le double quadruplet du proton en position  $\beta$  apparaissent respectivement à 4,19 et 3,71 ppm; la constante de couplage vicinal est de 5,8 Hz. On note également, à 3,38 ppm, un singulet d'intensité 3 dû au groupement méthoxy. Seuls demeurent inchangés les glissements des protons de la fonction ester : le groupement méthylénique apparaît sous forme d'un quadruplet à 4,21 ppm, les hydrogènes méthyliques donnant lieu pour leur part à un triplet centré à 1,31 ppm.

Dans la réaction de saturation du crotonate d'éthyle, la consommation de l'hypochlorite de ter-butyle s'accompagne, corrélativement, de la formation d'alcool ter-butylique :







Ce dernier pourrait donc donner lieu, théoriquement, à des réactions secondaires conduisant soit à un dérivé chloroterbutoxylé, soit à des esters transestérifiés. Nous avons pu constater en fait qu'il n'en était rien. Une tentative de saturation par l'hypochlorite de ter-butyle en présence de ter-butanol anhydre comme solvant est demeurée vaine. Par ailleurs nous n'avons noté aucune formation d'ester ter-butylique.

Au départ du crotonate de méthyle trans, l'addition d'hypochlorite de ter-butyle en milieu méthanolique conduit à un seul composé, que nous avons identifié à l' $\alpha$ -chloro  $\beta$ -méthoxy butanoate de méthyle (8a).



Ce composé présente en R.M.N. deux singulets d'intensités 3, centrés à 3,34 et 3,68 ppm, correspondant respectivement aux groupements méthoxy et carbométhoxy; un doublet d'intensité 3 à 1,27 ppm peut être attribué au groupe méthyle; les protons tertiaires en  $\alpha$  et  $\beta$  apparaissent sous forme d'un doublet de constante de couplage 8,0 Hz (4,05 ppm) et d'un double quadruplet à 3,62 ppm.

L'ester méthylique cis, saturé dans les mêmes conditions, fournit un composé (8a'), de caractéristiques très voisines de celles du précédent. Le groupement  $\text{COOCH}_3$  donne lieu à un singulet d'intensité 3 à 3,76 ppm; le groupement  $\text{OCH}_3$  apparaît à 3,36 ppm. On note, à 1,23 ppm, un doublet caractérisant le groupe méthyle, ainsi qu'à 4,22 et 3,62 ppm un doublet et un double quadruplet attribuables aux protons tertiaires. La constante de couplage vicinal est de 5,6 Hz.

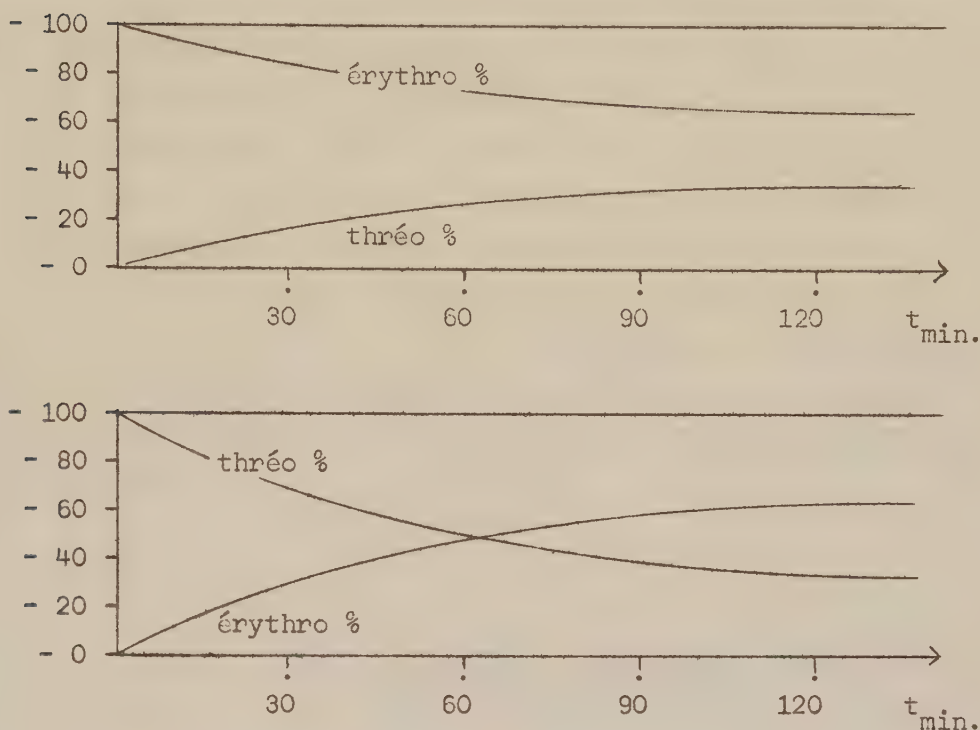
Ces résultats laissent à penser que les deux esters (8a) et (8a') constituent un couple d'isomères géométriques.

Nous avons pu constater en outre que chaque stéréoisomère, placé en présence d'une base, conduisait assez rapidement à un équilibre entre les deux formes. Les pourcentages de ces deux formes à l'équilibre (érythro: 63-64 %, thréo: 36-37 %) sont les mêmes quel que soit l'isomère de départ. (Voir tableau III).



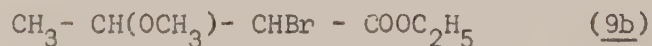
## - TABLEAU III -

Isomérisation à 25°C de  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OCH}_3)\text{-CHCl-COOCH}_3$   
érythro et thréo en présence d'isopropylamine.



-d) Action de l'hypobromite de ter-butyle.

Nous avons soumis le crotonate d'éthyle trans à l'action de l'hypobromite de ter-butyle, en milieu méthanolique. L'opération conduit à un seul composé auquel nous avons attribué la formule d'un  $\alpha$ -bromo  $\beta$ -méthoxy butanoate d'éthyle.



En R.M.N, ce composé présente un singulet d'intensité 3 à 3,27 ppm, attribuable au groupement méthoxy et un doublet centré à 1,27 ppm correspondant au méthyle terminal; les protons en  $\alpha$  et  $\beta$  donnent lieu à un doublet de constante 8,4 Hz, centré à 3,90 ppm, et un double quadruplet à 3,62 ppm. On note en outre les signaux de la fonction ester : un triplet à 1,25 ppm et un quadruplet à 4,12 ppm.

Au départ des esters méthyliques cis et trans, nous avons pu accéder aux deux formes stéréoisomères (9a) et (9a') de l' $\alpha$ -bromo  $\beta$ -méthoxy





butanoate de méthyle.



Leurs spectres de R.M.N. présentent de grandes analogies, mais on note cependant quelques différences particulièrement en ce qui concerne les valeurs des glissements chimiques et celle de la constante de couplage vicinal. Le groupement méthyle apparaît dans chaque cas sous forme d'un doublet, centré à 1,30 ppm chez l'isomère (9a) et à 1,20 ppm chez l'isomère (9a'). Les groupements méthoxy et carbométhoxy, qui donnent lieu à deux singulets d'intensité 3, apparaissent respectivement à 3,27 et 3,68 ppm chez l'isomère (9a) et à 3,30 et 3,66 ppm chez le composé (9a'). Par ailleurs, l'hydrogène en position  $\alpha$  se caractérise par un doublet dont la constante de couplage est différente chez ces deux composés. (9a : 8,4 Hz, 9a' : 6,8 Hz).

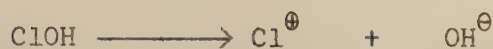
## - 2°) NITRILES CROTONIQUES

### -a) Action de l'acide hypochloreux.

Le problème de la fixation de l'acide hypochloreux sur les nitriles crotoniques cis et trans avait été abordé, antérieurement à notre travail, par L. MOELANTS (2). La réaction conduisait à un chloro-2 hydroxy-3 butane nitrile. Toutefois, le composé obtenu à partir du nitrile cis possédait des constantes différentes de celles du composé issu du nitrile trans. L'auteur pensait avoir isolé les deux formes stéréoisomères du nitrile chlorohydroxylé. Cependant, ces deux chlorhydrines traitées par la potasse, conduisaient à un seul isomère de l'époxy-2,3 butane nitrile.

Nous avons repris cette étude, en modifiant cependant le mode opératoire qui nous avait donné satisfaction jusqu'ici. Dans ce cas, en effet, lorsqu'on libère l'acide hypochloreux en milieu acétique, on note, lors de l'addition d'hypochlorite, un abondant dégagement de chlore et on retrouve, en fin d'opération, le nitrile inattaqué. Suivant les remarques de R. FROGNIER (3), nous avons opéré en milieu sulfurique très dilué. La présence d'acide sulfurique doit déplacer l'équilibre de dissociation dans le sens de la formation des ions  $\text{Cl}^\oplus$ .





Dans ces conditions, nous ne notons plus qu'un faible dégagement de chlore, d'ailleurs plus important avec le nitrile trans qu'avec son isomère cis.

Le nitrile trans conduit à deux composés dont l'étude a permis de leur attribuer les formules :



La chlorhydrine correspond, quant à ses caractéristiques, à celle décrite par MOELANTS. Nous en avons réalisé le spectre de R.M.N. Celui-ci comporte un doublet d'intensité 3 à 1,40 ppm attribuable au groupe méthyle, un doublet d'intensité 1 à 4,47 ppm de constante de couplage 4,4 Hz caractéristique de l'hydrogène en  $\alpha$ , et un double quadruplet centré à 4,17 ppm, correspondant au proton tertiaire en position  $\beta$ . La fonction hydroxylique donne lieu à un singulet d'intensité 1 à 3,91 ppm.

Le nitrile dichloré (4c) était déjà connu. Il avait été obtenu par RAMBAUD (35) comme sous-produit dans la réaction du chlorure de thionyle sur le nitrile vinylglycolique. Traité par l'acide chlorhydrique, notre nitrile conduit à l'amide correspondant, ce qui en confirme l'identification.

Par ailleurs, le spectre de R.M.N. de ce dichlorure montre la présence, à 1,70 ppm, d'un doublet d'intensité 3 correspondant au groupe méthyle; un doublet et un double quadruplet centrés respectivement à 4,66 et 4,29 ppm sont attribuables aux protons tertiaires. La constante de couplage vicinal est de 5,8 Hz. On note également la présence d'un doublet de faible intensité à 1,43 ppm, ce qui laisse supposer l'existence d'un second composé, vraisemblablement isomère géométrique du nitrile (4c).

Le nitrile cis crotonique, traité dans les mêmes conditions, conduit également à deux composés chlorohydroxylé (3c') et dichloré (4c'), isomères géométriques des produits (3c) et (4c).

La chlorhydrine (3c') possède des constantes différentes de celles de son diastéréoisomère (3c).

$$(3c) : \text{Eb}_{12,5} = 98 - 99^{\circ} \quad d_{19,5} = 1,205 \quad n_{19,5} = 1,459$$

$$(3c') \quad \text{Eb}_{13} = 93,5 - 94^{\circ} \quad d_{19,5} = 1,202 \quad n_{19,5} = 1,458$$

Cependant, le spectre de R.M.N. réalisé sur le nitrile (3c') présente de fortes analogies (voir tableau V) avec celui effectué sur le composé (3c), et les différences au niveau des glissements chimiques et des cons-

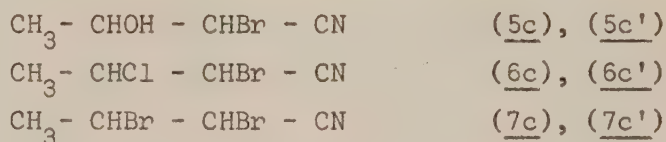


tantes de couplage sont très faibles.

Beaucoup plus marquées sont les différences observées entre les spectres des nitriles dichlorés (4c) et (4c'). Le dichlorure (4c') issu du nitrile cis crotonique, présente un doublet d'intensité 3 à 1,74 ppm correspondant au groupe méthyle, alors que ce même signal apparaissait à 1,70 ppm chez l'isomère (4c). D'autre part, les protons tertiaires donnent lieu à un doublet et un double quadruplet centrés respectivement à 4,78 et 4,29 ppm, et leur constante de couplage est de 4,2 Hz.

-b) Action de l'acide hypobromeux.

Lors de l'étude de l'action de l'acide hypobromeux, nous avons rencontré chez les nitriles crotoniques, la même inertie que celle constatée lors de l'action de l'acide hypochloreux. Toutefois, l'emploi d'un milieu acide favorise l'addition du réactif et permet d'accéder aux nitriles bromohydroxylés, bromochlorés et dibromés (5c), (6c) et (7c) au départ de la forme trans, (5c'), (6c') et (7c') à partir de l'isomère cis.



Tous ces composés présentent en R.M.N. un doublet d'intensité 3 attribuable aux protons méthyliques, dont le glissement varie de 1,42 à 1,95 ppm. Le proton tertiaire situé en position  $\alpha$  donne lieu à un doublet d'intensité 1 apparaissant entre 4,35 et 4,79 ppm. On note également un double quadruplet d'intensité 1, caractérisant l'hydrogène en position  $\beta$ , et centré entre 4,12 et 4,31 ppm. Les bromhydrines donnent lieu, en plus, à un singulet dû à la fonction hydroxylique, apparaissant à 3,60 ppm chez le dérivé (5c) et à 3,38 ppm chez son isomère (5c').

-c) Action de l'hypochlorite et de l'hypobromite de ter-butyle.

Les isomères cis et trans du nitrile crotonique, en milieu méthanolique, ne réagissent pas lorsqu'on les traite par l'hypochlorite ou par l'hypobromite de ter-butyle.





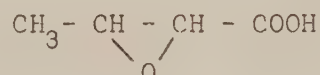
- 3°) ACIDES CROTONIQUES-a) Action de l'acide hypochloreux.

L'action d'une solution d'hypochlorite de sodium sur l'acide crotonique trans en milieu acétique conduit à une substance résineuse qui ne cristallise qu'après un repos de plusieurs semaines. Ce composé constitue l'acide  $\alpha$ -chloro  $\beta$ -hydroxy butanoïque (3d).



Son spectre de R.M.N. comporte un doublet centré à 1,31 ppm, d'intensité 3, correspondant aux protons méthyliques. On note également un signal complexe d'intensité 2 dans lequel se superposent un doublet de constante de couplage 1,7 Hz, attribuable à l'hydrogène en  $\alpha$  (4,30 ppm) et un double quadruplet dû au proton en position  $\beta$  (4,21 ppm). On constate d'autre part la présence, à 7,90 ppm, d'un singulet d'intensité 2 caractérisant les protons des groupements OH et COOH.

Nous avons traité l'acide (3d) par une solution froide de potasse diluée. L'opération conduit à un composé que nous avons reconnu pour être l'acide époxy-2,3 butanoïque :



Son poids moléculaire (102,5 g) de même que la microanalyse sont en accord avec la formule brute  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . En outre, son point de fusion (84 - 85°) est identique à celui publié par MELIKOFF (1) (84°) pour ce même produit. Le spectre de R.M.N. de notre époxyde présente, à 1,36 ppm, un doublet d'intensité 3 dû au groupement  $\text{CH}_3$ . On relève également un signal d'intensité 2 de dix transitions réparties en un doublet de constante de couplage 2,1 Hz centré à 3,22 ppm et un double quadruplet à 3,24 ppm. Ce signal est attribuable aux hydrogènes  $\alpha$  et  $\beta$ . Le proton de la fonction acide donne lieu, pour sa part, à un singulet d'intensité 1 à 8,68 ppm.

MELIKOFF avait constaté également que le chauffage prolongé de l'acide chlorohydroxybutyrique permettait d'accéder à un acide  $\alpha,\beta$ -dichloré fondant à 78°. Nous avons également réalisé cette opération et constaté que l'on obtenait, non pas le dérivé dihalogéné mais l'acide  $\alpha$ -chlorocrotonique trans, produit de déshydratation du composé (3d).



Lors de l'addition d'acide hypochloreux à l'acide crotonique, nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation, même minime, d'acide dichloré malgré la présence, dans le milieu réactionnel, des ions  $\text{Cl}^\ominus$  de la solution d'hypochlorite. L'opération, renouvelée en présence d'une solution saturée de chlorure de lithium, permet d'isoler, à côté de 34 % de chlorhydrine, l'acide dichloro-2,3 butanoïque fondant à 62,5 - 63°.



Nous l'avons identifié par estérification : traité par l'éthanol, il fournit l'ester éthylique dichloré (4b) décrit antérieurement. D'autre part, soumis à l'action de la pyridine, il conduit à l'acide  $\alpha$ -chloro-crotonique trans. Son spectre de R.M.N. présente un doublet d'intensité 3 à 1,72 ppm dû au groupement méthyle, un doublet de constante de couplage 2,7 Hz centré à 4,26 ppm et attribuable à l'hydrogène en  $\alpha$ , et un double quadruplet à 4,46 ppm correspondant au proton en position  $\beta$ . La fonction acide donne lieu à un singulet d'intensité 1 à 11,48 ppm.

La littérature (36) mentionne également la possibilité d'isomériser l'acide dichloré fondant à 63° en son diastéréoisomère fondant à 78°, par chauffage en solution chlorhydrique en tube scellé. Nos tentatives effectuées dans ce sens, tant en milieu chlorhydrique qu'en présence d'acide p.toluènesulfonique, sont cependant demeurées vaines. Nous remarquons seulement une perte presque quantitative d'hydracide avec formation d'acide chloro-2 butène-2 oïque trans.

#### -b) Action de l'acide hypobromeux.

L'addition d'acide hypobromeux sur l'acide crotonique trans, dans les conditions décrites antérieurement, conduit essentiellement à l'acide bromohydroxylé.

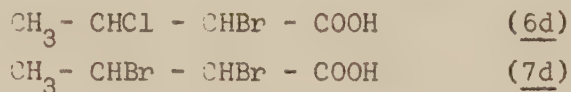


Son spectre de R.M.N. présente à 1,38 ppm, un doublet d'intensité 3 attribuable aux protons méthyliques. Un signal d'intensité 2, comportant un doublet de constante de couplage 3,4 Hz à 4,20 ppm et un double quadruplet à 4,15 ppm correspond aux hydrogènes portés par les carbones 2 et 3. On note enfin, à 7,42 ppm, un singulet d'intensité 2, groupant dans une même transition les protons des groupes OH et COOH.





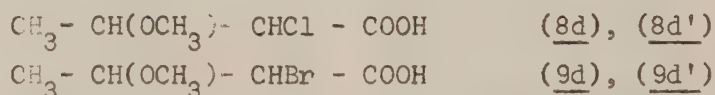
Le point de fusion de notre composé (86 - 86,5°), en accord avec celui indiqué par MELIKOFF (1) (86 - 87°), n'a cependant pu être obtenu avec précision qu'après de nombreuses recristallisations. Ceci laisse supposer qu'à l'état brut, notre acide pourrait contenir de petites quantités de dérivé bromochloré ou dibromé. Ces derniers (6d et 7d) ont pu être atteints avec de bons rendements en effectuant l'addition dans une solution concentrée en ions chlorures ou en ions bromures.



Les caractéristiques des spectres de R.M.N. de ces dérivés sont rassemblées dans le tableau VI.

-c) Action de l'hypochlorite et de l'hypobromite de ter-butyle.

L'action des réactifs ter-butyliques (H.C.B.T. et H.B.B.T.) sur les acides crotoniques permet d'accéder, au départ de l'isomère trans, aux acides (8d) et (9d), et aux composés (8d') et (9d') au départ de la forme cis.



Ces acides sont accompagnés de petites quantités des esters méthyliques correspondants.

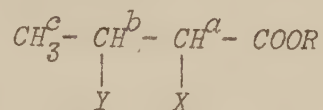
Leurs spectres de R.M.N. sont rassemblés dans le tableau VI.

Nos acides saturés ont pu être identifiés par estérification en milieu méthanolique. Ils conduisent ainsi aux esters (8a), (9a), (8a') et (9a') décrits par ailleurs dans notre travail.



## - TABLEAU IV -

Spectres de R.M.N. des esters saturés



érythro (E) et thréo (T)

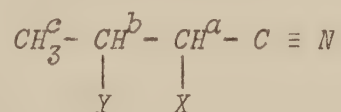
(J en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz. Solvant :  $\text{CCl}_4$ )

| R                      | X  | Y              | n°           | $\delta\text{H}^c$ | $J_{bc}$ | $\delta\text{H}^b$ | $J_{ab}$ | $\delta\text{H}^a$ | $\delta \text{ OH}$<br>$\delta \text{ OCH}_3$ |
|------------------------|----|----------------|--------------|--------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|-----------------------------------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_5$ | Cl | OH             | <u>3b</u> E  | 1,31               | 6,0      | 3,95-4,50          | 2,8      | 4,11               | 3,57                                          |
| --                     | -- | --             | <u>3b'</u> T | 1,31               | 5,8      | 3,90-4,45          | 1,1      | 4,12               | 3,30                                          |
| --                     | Cl | $\text{OCH}_3$ | <u>8b</u> E  | 1,26               | 5,8      | 3,68               | 7,8      | 4,00               | 3,32                                          |
| --                     | -- | --             | <u>8b'</u> T | 1,22               | 5,8      | 3,71               | 5,8      | 4,19               | 3,38                                          |
| --                     | Br | $\text{OCH}_3$ | <u>9b</u> E  | 1,27               | 5,8      | 3,62               | 8,4      | 3,90               | 3,27                                          |
| $\text{CH}_3$          | Cl | OH             | <u>3a</u> E  | 1,29               | 6,2      | 4,18               | 1,7      | 4,06               | 3,49                                          |
| --                     | -- | --             | <u>3a'</u> T | 1,25               | 6,8      | 4,20               | 4,8      | 4,18               | 3,44                                          |
| --                     | Cl | Cl             | <u>4a</u> E  | 1,67               | 6,5      | 4,26               | 2,8      | 4,21               | --                                            |
| --                     | -- | --             | <u>4a'</u> T | 1,64               | 6,8      | 4,30               | 2,0      | 4,47               | --                                            |
| --                     | Br | OH             | <u>5a</u> E  | 1,38               | 6,3      | 4,23               | 4,8      | 4,11               | 3,50                                          |
| --                     | -- | --             | <u>5a'</u> T | 1,29               | 6,2      | 4,29               | 4,8      | 4,35               | 4,30                                          |
| --                     | Br | Cl             | <u>6a</u> E  | 1,74               | 6,0      | 4,34               | 4,0      | 4,25               | --                                            |
| --                     | -- | --             | <u>6a'</u> T | 1,68               | 6,6      | 4,38               | 3,2      | 4,40               | --                                            |
| --                     | Br | Br             | <u>7a</u> E  | 1,90               | 6,4      | 4,38               | 4,8      | 4,34               | --                                            |
| --                     | -- | --             | <u>7a'</u> T | 1,88               | 6,7      | 4,35               | 5,6      | 4,48               | --                                            |
| --                     | Cl | $\text{OCH}_3$ | <u>8a</u> E  | 1,27               | 6,2      | 3,62               | 8,0      | 4,05               | 3,34                                          |
| --                     | -- | --             | <u>8a'</u> T | 1,23               | 6,3      | 3,62               | 5,6      | 4,22               | 3,36                                          |
| --                     | Br | $\text{OCH}_3$ | <u>9a</u> E  | 1,30               | 5,8      | 3,63               | 8,4      | 3,95               | 3,27                                          |
| --                     | -- | --             | <u>9a'</u> T | 1,20               | 6,2      | 3,50               | 6,8      | 4,11               | 3,30                                          |



## - TABLEAU V -

Spectres de R.M.N. des nitriles saturés



érythro (E) et thréo (T)

(J en Hz, δ en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz. Solvant : CCl<sub>4</sub>)

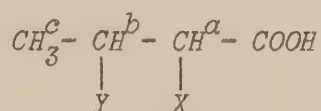
| X  | Y  | n°           | δH <sup>c</sup> | J <sub>bc</sub> | δH <sup>b</sup> | J <sub>ab</sub> | δH <sup>a</sup> | δ OH |
|----|----|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| Cl | OH | <u>3c</u> E  | 1,40            | 6,1             | 4,17            | 4,4             | 4,47            | 3,91 |
| -- | -- | <u>3c'</u> T | 1,43            | 6,1             | 4,15            | 4,8             | 4,53            | 3,90 |
| Cl | Cl | <u>4c</u> E  | 1,70            | 6,4             | 4,29            | 5,8             | 4,66            | --   |
| -- | -- | <u>4c'</u> T | 1,74            | 6,5             | 4,29            | 4,2             | 4,78            | --   |
| Br | OH | <u>5c</u> E  | 1,42            | 6,2             | 4,12            | 4,5             | 4,36            | 3,60 |
| -- | -- | <u>5c'</u> T | 1,48            | 6,2             | 4,14            | 4,8             | 4,39            | 3,38 |
| Br | Cl | <u>6c</u> E  | 1,73            | 6,3             | 4,26            | 6,3             | 4,51            | --   |
| -- | -- | <u>6c'</u> T | 1,79            | 6,5             | 4,25            | 4,1             | 4,65            | --   |
| Br | Br | <u>7c</u> E  | 1,91            | 6,4             | 4,29            | 7,6             | 4,56            | --   |
| -- | -- | <u>7c'</u> T | 1,95            | 6,6             | 4,31            | 3,9             | 4,79            | --   |





- TABLEAU VI -

Spectres de R.M.N. des acides saturés



érythro (E) et thréo (T)

( J en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz. Solvant :  $\text{CCl}_4$  )

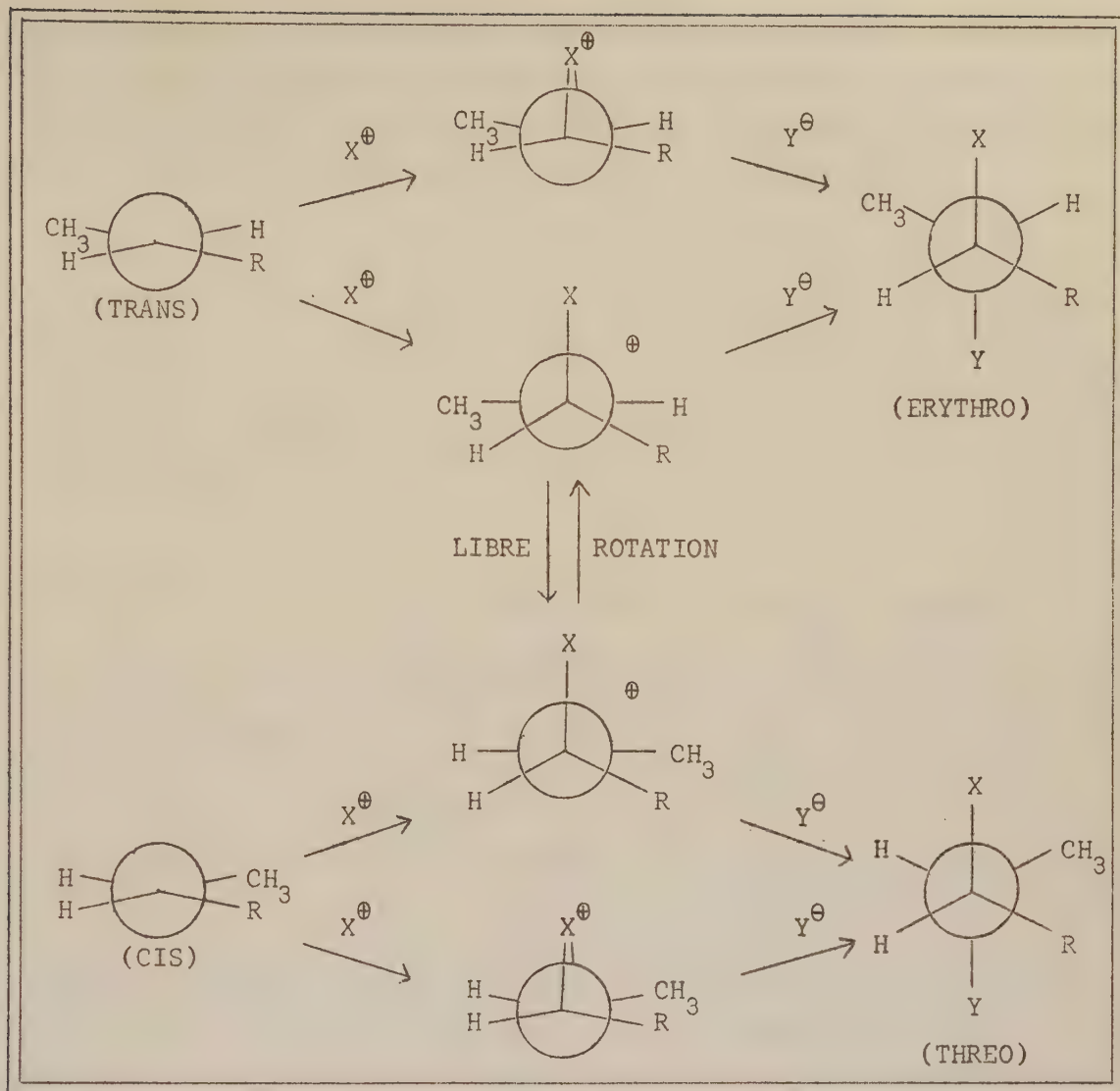
| X  | Y              | n°           | $\delta\text{H}^c$ | $\text{J}_{bc}$ | $\delta\text{H}^b$ | $\text{J}_{ab}$ | $\delta\text{H}^a$ | $\begin{smallmatrix} \delta \text{ OH} \\ \delta \text{ OCH}_3 \end{smallmatrix}$ | $\delta \text{ COOH}$ |
|----|----------------|--------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Cl | OH             | <u>3d</u> E  | 1,31               | 7,2             | 4,21               | 1,7             | 4,30               | échange                                                                           | 7,90                  |
| Cl | Cl             | <u>4d</u> E  | 1,72               | 6,5             | 4,46               | 2,7             | 4,26               | --                                                                                | 11,48                 |
| Br | OH             | <u>5d</u> E  | 1,38               | 6,2             | 4,15               | 3,4             | 4,20               | échange                                                                           | 7,42                  |
| Br | Cl             | <u>6d</u> E  | 1,72               | 7,1             | 4,24               | 3,0             | 4,26               | --                                                                                | 11,72                 |
| Br | Br             | <u>7d</u> E  | 1,88               | 6,4             | 4,32               | 3,8             | 4,30               | --                                                                                | 12,10                 |
| Cl | $\text{OCH}_3$ | <u>8d</u> E  | 1,27               | 6,0             | 3,70               | 7,4             | 4,10               | 3,34                                                                              | 11,06                 |
| -- | --             | <u>8d'</u> T | 1,30               | 6,4             | 3,85               | 5,0             | 4,32               | 3,43                                                                              | 10,96                 |
| Br | $\text{OCH}_3$ | <u>9d</u> E  | 1,37               | 5,8             | 3,73               | 8,6             | 4,06               | 3,39                                                                              | 11,80                 |
| -- | --             | <u>9d'</u> T | 1,33               | 6,0             | 3,77               | 6,5             | 4,25               | 3,44                                                                              | 10,84                 |











Nous avons constaté que les produits formés lors de l'addition des acides hypochloreux et hypobromeux et des hypohalites de ter-butyle sur les acides, esters et nitriles crotoniques se présentaient généralement sous une seule des deux structures diastéréoisomères possibles. Dans quelques cas cependant, les deux isomères se forment, mais l'un est toujours en quantité beaucoup plus abondante que l'autre. Les saturations des dérivés crotoniques par les acides hypochloreux et hypobromeux et par l'hypochlorite et l'hypobromite de ter-butyle sont donc des réactions totalement ou du moins très largement stéréospécifiques. Ces résultats sont en faveur d'un intermédiaire ponté (A) du type chloronium ou bromonium.

L'addition aux esters (1a, 1b) et aux acides (1d) des acides hypohalogéneux et des hypohalites de ter-butyle se traduit par des réactions totalement stéréospécifiques. Nous avons pu ainsi, en effectuant les réactions sur des dérivés crotoniques cis et trans, isoler un certain nombre de couples de diastéréoisomères érythro - thréo. Cependant, à partir des



nitriles (1c), la formation des composés saturés n'est pas totalement mais seulement partiellement stéréospécifique. Chaque nitrile éthylénique conduit à un mélange de deux diastéréoisomères, l'un étant nettement prépondérant; nos résultats sont rassemblés dans le tableau VII.

-----

- TABLEAU VII -

*Produits formés dans l'action  
des acides hypohalogénieux sur les nitriles  
crotoniques cis et trans. (\*\*)*

|                               | Ethylénique<br>initial | ERYTHRO<br>% (*) | THREO<br>% (*) |
|-------------------------------|------------------------|------------------|----------------|
| CH <sub>3</sub> -CHCl-CHCl-CN | trans                  | 88               | 12             |
|                               | cis                    | 35               | 65             |
| CH <sub>3</sub> -CHOH-CHBr-CN | trans                  | 95               | 5              |
|                               | cis                    | 5                | 95             |
| CH <sub>3</sub> -CHCl-CHBr-CN | trans                  | 78               | 22             |
|                               | cis                    | 30               | 70             |
| CH <sub>3</sub> -CHBr-CHBr-CN | trans                  | 72               | 28             |
|                               | cis                    | 19               | 81             |

(\*) Les pourcentages ont été calculés d'après l'aire des signaux R.M.N. correspondant aux protons méthyliques.

(\*\*) Nous n'avons pu définir ces pourcentages pour les chlorhydrines (3c) et (3c'). En effet, les signaux des groupements méthyles de ces deux composés apparaissent avec des glissements trop voisins pour être séparables sur le spectre.

-----

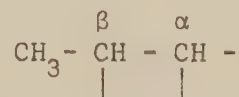
Il semble que ce manque de stéréospécificité soit dû, non pas à la réaction d'addition elle-même, mais à une isomérisation du nitrile éthylénique préalablement à la réaction de saturation. En effet, nous avons pu



constater expérimentalement qu'à partir du nitrile cis (ou trans) pur, l'éthylénique n'ayant pas réagi et récupéré en fin d'opération était partiellement isomérisé.

- 2°) RESULTATS R.M.N.

Nous rassemblons dans les tableaux IV, V et VI les valeurs des glissements chimiques et des constantes de couplages des esters, nitriles et acides saturés. Tous ces composés présentent la structure hydrocarbonée:



Leurs spectres sont du type ABX<sub>3</sub>, et donnent lieu à un doublet d'intensité 3 attribuable au groupe méthyle, un double quadruplet d'intensité 1 correspondant à l'hydrogène en β de la fonction, et un doublet d'intensité 1 caractérisant le proton en position α.

L'étude de ces spectres conduit aux remarques suivantes :

- a) Le remplacement d'un groupement OCH<sub>3</sub> porté par le carbone β par OH, par Cl ou par Br se traduit par un déplacement général des signaux H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub> vers les champs faibles; ce résultat est en accord avec l'électro-négativité décroissante des groupements OCH<sub>3</sub>, OH, Cl et Br.
- b) Chez les esters de configuration érythro, les signaux des protons méthyliques (H<sub>c</sub>) sont légèrement déplacés vers les champs faibles, par rapport aux composés thréo correspondants. Chez les nitriles on observe le phénomène inverse.
- c) Chez tous les composés de structure thréo, le signal du proton H<sub>a</sub> est déplacé vers les champs faibles par rapport aux isomères érythro.
- d) Chez tous les dérivés β-méthoxylés érythro, le signal du groupement OCH<sub>3</sub> est légèrement déplacé vers les champs forts par rapport aux composés thréo correspondants.





- CHAPITRE III -

ACTION DES ACIDES HYPOCHLOREUX ET HYPOBROMEUX,  
DE L'HYPOCHLORITE ET DE L'HYPOBROMITE  
DE TER-BUTYLE  
EN SERIE VINYLACETIQUE.

- 1°) ESTERS VINYLACETIQUES

-a) Action de l'acide hypochloreux.

Lorsqu'on soumet le vinylacétate d'éthyle à l'action de l'acide hypochloreux, deux produits prennent naissance. Nous avons pu constater que leurs rendements respectifs étaient liés à la concentration en ions chlorures. Ceci laisse à penser que nous sommes en présence d'un dérivé dichloré accompagné d'une chlorhydrine.

Le premier composé, isolé par distillation, constitue le dichlorure (11b).



Ce composé était déjà connu et avait été abondamment décrit. (40, 41). Afin d'en confirmer l'identité, nous l'avons soumis à l'action d'une solution froide de soude diluée : l'élimination d'hydracide conduit à la formation de  $\gamma$ -chlorocrotonate d'éthyle trans.

Le second composé n'a pu être isolé. Très instable, il dégage de l'acide chlorhydrique en abondance, même à température ambiante et toute tentative d'isolement par distillation accélère fâcheusement sa décomposition. Compte tenu des résultats précédents, il semble raisonnable de proposer une structure de chlorhydrine pour ce produit. En effet, le mélange de produits saturés obtenu en fin d'opération présente en infrarouge une bande à  $3450 - 3550 \text{ cm}^{-1}$  attribuable à un groupement hydroxyle. Deux formules peuvent être envisagées pour ce dérivé chlorohydroxylé :



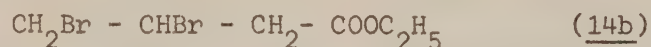
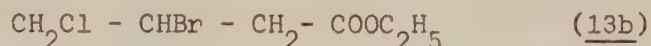


Le  $\gamma$ -chloro  $\beta$ -hydroxy butanoate d'éthyle est un produit connu : il a été préparé entre autres par R. VESSIERE (40) qui en donne les constantes physiques et en remarque la grande stabilité. Il semble donc que cette formule ne puisse caractériser notre second composé; en conséquence nous lui avons attribué la structure du  $\gamma$ -hydroxy  $\beta$ -chloro butanoate d'éthyle. Ce composé ne semble pas avoir été décrit jusqu'ici.

-b) Action de l'acide hypobromeux.

Nous avons également étudié l'action, sur les vinylacétates d'éthyle et de méthyle, de l'acide hypobromeux selon les deux modes opératoires (A) et (B) décrits antérieurement.

Au départ du vinylacétate d'éthyle, le procédé (A) permet d'accéder à deux dérivés dihalogénés (13b) et (14b), qui interviennent dans un rapport voisin de 20 / 80, et que nous avons séparés par distillation.



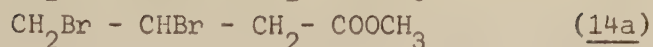
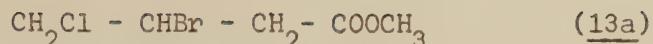
Nous avons identifié ces deux composés par voie chimique, en les soumettant respectivement à l'action d'une solution froide de soude diluée. On obtient au départ de l'ester (13b) le  $\gamma$ -chlorocrotonate d'éthyle trans, et à partir du dibromure (14b) le  $\gamma$ -bromocrotonate d'éthyle trans. Ces résultats confirment donc les positions respectives des halogènes chez nos deux esters saturés.

L'emploi du procédé (B) fournit essentiellement l'ester bromochloré (13b). Cependant, la distillation du produit obtenu s'accompagne de la formation de petites quantités de produits de décomposition plus ou moins carbonisés, qui ne sauraient provenir des esters (13b) ou (14b) dont nous avons remarqué la parfaite stabilité. Il est donc possible que dans cette opération, la formation du dérivé bromochloré s'accompagne de celle beaucoup moins importante d'un second composé, vraisemblablement une bromhydrine instable.

L'action, selon les deux procédés (A) et (B), de l'acide hypobromeux sur le vinylacétate de méthyle n'apporte pas d'élément nouveau et conduit aux dihalogénures (13a) et (14a).







Le spectre de R.M.N. de l'ester bromochloré présente un massif continu qui s'étend de 2,8 à 4,60 ppm. La transition la plus importante, centrée à 3,76 ppm, correspond à la fonction  $\text{COOCH}_3$ . Deux doubles doublets centrés à 2,83 et 3,29 ppm peuvent être attribués aux protons méthyléniques en position  $\alpha$ . On note également, à 3,81 et 4,02 ppm, deux doubles doublets caractérisant les hydrogènes en position  $\gamma$ . On relève enfin un large multiplet centré à 4,50 ppm, dû au proton tertiaire en position  $\beta$ .

L'ester méthylique dibromé donne lieu, pour sa part, à un spectre comparable au précédent; les glissements chimiques des divers signaux sont cependant différents. (voir tableau VIII).

#### -c) Action de l'hypochlorite de ter-butyle.

Le vinylacétate de méthyle, soumis à l'action de l'hypochlorite de ter-butyle en milieu méthanolique, conduit à deux esters saturés, séparables par C.P.V, (15a) et (16a). Ces deux composés prennent naissance en quantités sensiblement égales.

L'ester (15a) présente en R.M.N. deux singulets centrés à 3,70 et 3,38 ppm, attribuables respectivement aux groupements  $\text{COOCH}_3$  et  $\text{OCH}_3$ . On note, à 2,54 et 2,93 ppm, la présence de deux doubles doublets correspondant aux protons méthyléniques en  $\alpha$ , ainsi qu'à 3,62 et 3,43 ppm ceux correspondant au groupement terminal  $\text{CH}_2$ . Le proton tertiaire en position  $\beta$  apparaît sous forme d'un large multiplet centré à 4,31 ppm.

Le spectre de l'ester (16a) s'interprète de façon identique, mais on note cependant des différences au niveau des glissements chimiques de ces signaux. En particulier, le multiplet caractérisant le proton tertiaire apparaît à 3,83 ppm, c'est-à-dire vers un champ plus élevé que celui de ce même proton dans le composé (15a). Ces résultats sont en accord avec la présence, dans l'ester (15a), d'un proton tertiaire gem-chloré, et d'un proton gem-méthoxylé dans l'ester (16a). En conséquence, nous avons attribué la formule d'un  $\gamma$ -chloro  $\beta$ -méthoxy butanoate de méthyle au dérivé (16a), et au composé (15a) celle d'un chloro-3 méthoxy-4 butanoate de méthyle.

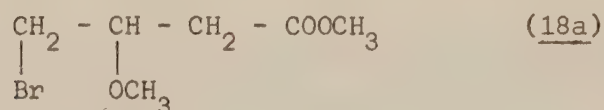
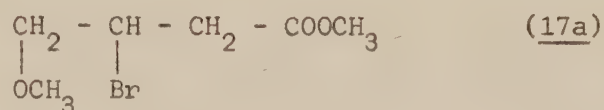






produit pur.

Le second composé donne un seul pic en C.P.V. Seule, l'étude en R.M.N. permet de conclure à la présence de deux esters méthoxybromés (17a) et (18a). Le spectre est constitué d'un massif complexe s'étendant de 2,40 à 4,70 ppm, où il est possible de distinguer deux singulets à 3,70 et 3,40 ppm, attribuables aux groupements  $\text{COOCH}_3$  et  $\text{OCH}_3$ . Cependant, l'agrandissement indique que chacun de ces signaux est constitué de deux transitions, dans des rapports voisins de 45 / 55. De ce fait, deux groupements méthoxy apparaissent à 3,39 et 3,40 ppm, et deux fonctions carbo-méthoxy à 3,70 et 3,69 ppm. Ces résultats interprètent parfaitement la formation, dans cette opération, de deux esters bromométhoxylés.

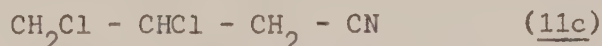


## - 2°) NITRILE VINYLACETIQUE

### -a) Action de l'acide hypochloreux.

L'action sur le butène-3 nitrile en milieu acétique dilué, d'une solution commerciale d'hypochlorite conduit à la formation de composés liquides séparables par distillation.

L'un correspond au dichloro-3,4 butane nitrile :



Ce nitrile dichloré était déjà connu. Il avait été préparé par action du chlorure de thionyle (43) ou du pentachlorure de phosphore (44) sur le chloro-4 hydroxy-3 butane nitrile, et également par action directe du chlore sur le cyanure d'allyle (45). Nous avons pu l'identifier par ses constantes et son amide. Son spectre de R.M.N. (voir tableau IX) est en accord avec la structure proposée.

Un second composé n'a pu être obtenu avec une pureté suffisante qu'après de nombreuses distillations s'accompagnant d'une décomposition importante. Le produit obtenu rappelle, par ses constantes, le chloro-4

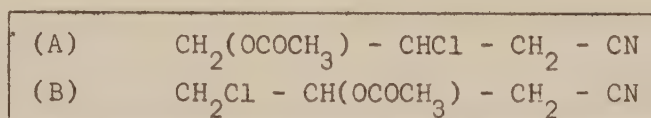




hydroxy-3 butane nitrile, préparé entre autres par RAMBAUD, par action de l'acide cyanhydrique sur l'épichlorhydrine.



La stabilité de ce composé étant bien établie, il semble que notre chlorhydrine aït contenu également des quantités non négligeables d'un isomère beaucoup moins stable. Par ailleurs, nous avons pu constater que l'acétylation du produit brut exempt de dichlorure, conduisait à un mélange de deux dérivés acétylés (A) et (B).



Le spectre de R.M.N. de ce mélange présente deux singulets à 2,12 et 2,16 ppm correspondant aux groupements acétoxy. Les protons méthyléniques en position  $\alpha$  donnent lieu à un multiplet s'étendant de 2,80 à 3,30 ppm. On note également un doublet à 3,75 ppm et un quintuplet à 5,22 ppm dans le rapport d'intensité 2 / 1, attribuables respectivement au groupement  $\text{CH}_2$  terminal et à l'hydrogène tertiaire du composé (A). On relève également un multiplet compris entre 4,10 et 4,60 ppm dont l'intensité correspond aux trois protons du composé (B), portés par les carbones  $\beta$  et  $\gamma$ . L'étude des intensités de ces différents signaux indique que les deux composés interviennent dans le rapport A / B = 40 / 60.

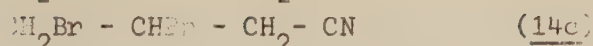
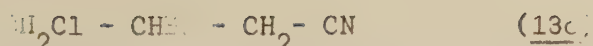
Ces résultats permettent de conclure à l'existence, dans le produit réactionnel, de deux nitriles chlorohydroxylés. L'un constitue la chlorhydrine (10c) que nous avons isolée par distillation; le second, très instable, constitue le  $\gamma$ -hydroxy  $\beta$ -chloro butane nitrile :



#### -b) Action de l'acide hypobromeux.

L'action de l'acide hypobromeux sur le nitrile vinylacétique conduit, comme dans le cas de l'ester correspondant, à deux dihalogénures que nous avons séparés par distillation.





La formule du nitrile (13c) a été établie en soumettant notre composé à l'action de la soude diluée : on obtient les deux isomères cis et trans du nitrile  $\gamma$ -chlorocrotonique.

Le nitrile  $\gamma$ -bromé (14c) est un produit connu; il avait été préparé entre autres par BRUYLANTS (46) et par DESPIEAU (47) par action du brome sur le cyanure d'allyle. Nous avons pu l'identifier par son amide. Par ailleurs, soumis à l'action d'une solution froide de soude diluée, il conduit aux nitriles  $\gamma$ -bromocrotoniques cis et trans.

son spectre de R.M.N. présente deux doublets centrés à 3,17 et 3,22 ppm, d'intensité totale 2, correspondant aux protons en  $\alpha$  de la fonction nitrile. Deux doubles doublets apparaissent à 3,71 et 3,97 ppm, caractérisant les hydrogènes du groupement terminal  $\text{CH}_2\text{Br}$ . Enfin, on note à 4,35 ppm un multiple étendu, d'intensité 1, dû au proton tertiaire en position

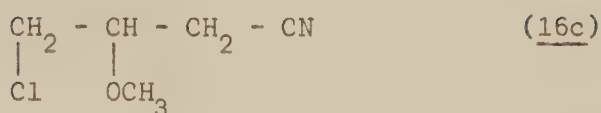
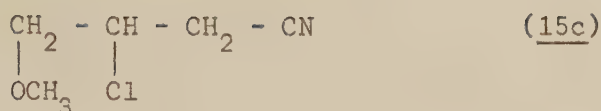
Les nitriles bromochloré (13c) et dibromé (14c) se forment dans un rapport voisin de (13c / 14c = 30 / 70) lorsque nous saturons le butène-3 nitrile selon le procédé (A). L'emploi de la méthode (B) permet l'accès au seul composé (13c), dont la distillation s'accompagne de produits de décomposition carbonisés en quantité non négligeable. Ceci laisse supposer l'existence d'une bromoalkène instable, que nous n'avons pu isoler. Nos tentatives effectuées en vue de la préparer en modifiant les conditions opératoires (dilution importante, faible concentration en ions chlorures et en ions bromures) sont cependant demeurées vaines : on ne recueille que le dibromure (14c), encore qu'avec de faibles rendements, une fraction importante du nitrile vinylacétique de départ demeurant inattaquée.

#### -c) Action de l'hypochlorite de ter-butyle.

L'action de l'hypochlorite de ter-butyle sur une solution méthanolique de nitrile vinylacétique permet d'accéder aux deux dérivés chlorométhoxylés (15c) et (16c) dans les proportions respectives de 60 % et 40 %.

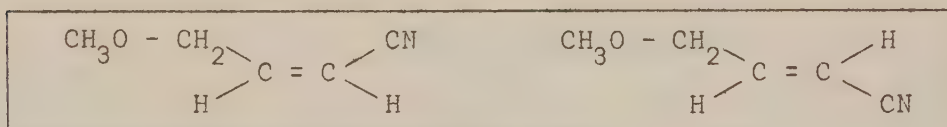






Le premier de ces composés présente, en R.M.N, un singulet à 3,41 ppm attribuable au groupement méthoxy. Deux doublets à 2,72 et 2,74 ppm peuvent être attribués aux protons méthyléniques en  $\alpha$ . On relève, à 3,48 et 3,68 ppm, la présence de deux doubles doublets correspondant au groupement  $\text{CH}_2$  méthoxylé, alors que le proton tertiaire gem-chloré donne lieu pour sa part à un multiplet centré à 4,17 ppm.

Nous avons soumis notre nitrile (15c) à l'action de la pipéridine. Le spectre réalisé sur le produit obtenu permet de constater la présence des deux isomères (cis :  $J_{\text{vic.}} = 11,2$  Hz; trans :  $J_{\text{vic.}} = 16,2$  Hz) du nitrile  $\gamma$ -méthoxycrotonique.

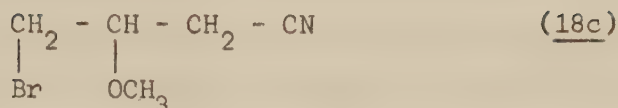
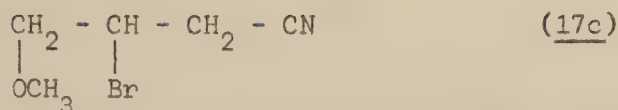


Le composé (16c) n'a pu être obtenu avec une pureté satisfaisante. Son spectre de R.M.N. montre la présence de quantités importantes de son isomère (15c). On relève cependant un singulet à 3,48 ppm correspondant au groupement  $\text{OCH}_3$ . Les protons méthyléniques en  $\alpha$  donnent lieu à un multiplet (2,50 à 2,90 ppm) perturbé par le signal correspondant de l'isomère (15c). Les hydrogènes en  $\beta$  et  $\gamma$  apparaissent sous forme d'un multiplet (3,67 à 4,00 ppm), perturbé lui aussi par les signaux du composé (15c). On remarque cependant que le proton tertiaire apparaît à un champ plus élevé chez le nitrile (16c) (vers 3,8 ppm) que chez le composé (15c) (4,17 ppm). Ces résultats sont donc en faveur d'une structure  $\beta$ -méthoxylée pour notre dérivé (16c),  $\beta$ -chlorée pour le nitrile (15c).

#### -d) Action de l'hypobromite de ter-butyle.

L'action de l'hypobromite de ter-butyle conduit, comme dans le cas de l'ester méthylique, aux deux nitriles bromométhoxylés (17c) et (18c) accompagnés de traces, peu importantes par ailleurs, de nitrile  $\beta, \gamma$ -dibromé.





Le nitrile bromométhoxylé (17c) présente en R.M.N. deux doublets à 3,01 et 3,03 ppm correspondant au groupement  $\text{CH}_2\text{CN}$ , et un singulet à 3,42 ppm dû au groupement  $\text{OCH}_3$ . On note, en outre, à 3,55 et 3,75 ppm, deux doubles doublets attribuables aux protons méthyléniques en  $\gamma$ , et à 4,19 ppm, un multiplet caractérisant le proton tertiaire gem-bromé.

Chez le nitrile (18c), le proton tertiaire gem-thiométhoxylé donne lieu à un multiplet centré à 3,70 ppm; les hydrogènes en  $\gamma$  constituent deux doubles doublets à 3,82 et 3,95 ppm. La transition caractérisant le groupement  $\text{OCH}_3$  apparaît à 3,48 ppm.

### - 3°) ACIDE VINYLACETIQUE

#### -a) Action de l'acide hypochloreux.

Lorsqu'on traite l'acide vinylacétique par l'acide hypochloreux, deux produits prennent naissance. Aussitôt après la distillation nécessaire à leur séparation, l'un cristallise immédiatement, l'autre restant sous forme d'une résine très visqueuse.

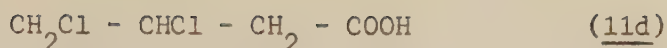
Ce dernier composé possède une masse molaire compatible avec la formule brute  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_3$  d'un dérivé chlorohydroxylé. Son spectre de R.M.N. suggère qu'il constitue l'acide chloro-3 hydroxy-4 butanoïque.



Ce composé présente deux doubles doublets d'intensité totale 2, à 3,48 et 3,54 ppm attribuables aux hydrogènes en  $\alpha$ . Deux autres doublets, d'intensité totale 2, centrés à 3,87 et 3,88 ppm correspondent au groupement méthylénique terminal. On relève également à 4,81 ppm, un signal de 16 transitions, caractérisant le proton tertiaire gem-chloré, en position  $\beta$ . Vers 5,60 ppm, on note une transition large correspondant aux protons hydroxylique et acide.

La forme cristallisée correspond à l'acide  $\beta,\gamma$ -dichloré.





Son point de fusion (49 - 50°) est en accord avec celui publié par LESPIEAU (44) qui avait obtenu cet acide par saponification du dichloro-3,4 butane nitrile. Par ailleurs, soumis à l'action de la soude diluée, notre composé conduit à l'acide  $\gamma$ -chlorocrotonique trans.

-b) Action de l'acide hypobromeux.

L'addition d'acide hypobromeux sur l'acide vinylacétique, réalisée dans les conditions décrites antérieurement, nous a permis d'isoler les deux acides dihalogénés (13d) et (14d).



Ces deux acides étaient déjà connus et avaient été préparés par hydrolyse chlorhydrique ou bromhydrique du dibromo-3,4 butanamide.(47). L'auteur proposait la formation dans cette opération, d'une lactone intermédiaire, dont l'ouverture en milieu chlorhydrique conduisait à l'acide  $\gamma$ -chloré, l'emploi d'acide bromhydrique permettant l'accès à l'acide  $\gamma$ -bromé.

Pour notre part, nous avons identifié ces acides par estérification en présence de méthanol. Les esters méthyliques qui prennent naissance dans ces réactions présentent des spectres de R.M.N. identiques à ceux des esters bromochloré (13a) et dibromé (14a).

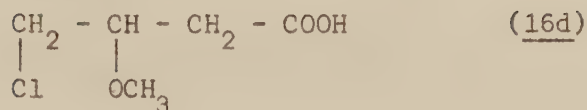
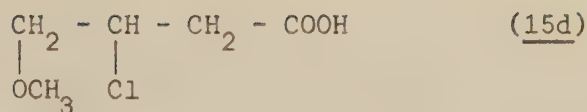
Lors de l'étude des produits formés dans l'action de l'acide hypobromeux sur l'acide vinylacétique, nous n'avons pas constaté la présence d'une bromhydrine.

-c) Action de l'hypochlorite de ter-butyle.

Soumis à l'action de l'hypochlorite de ter-butyle en présence de méthanol, l'acide vinylacétique conduit aux esters méthyliques saturés (15a) et (16a) accompagnés de petites quantités des acides libres correspondants (15d) et (16d).



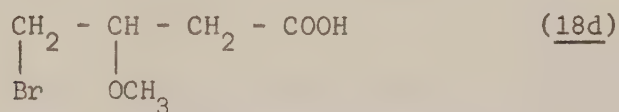
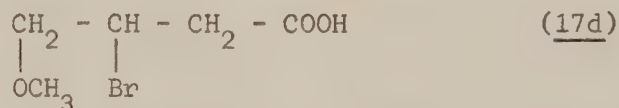




Dans le spectre de R.M.N. réalisé sur ce mélange, on relève, en plus des transitions attribuables aux esters, deux singulets à 3,42 et 3,46 ppm correspondant aux groupements méthoxy des acides saturés. Les nombreuses transitions qui accompagnent ces signaux n'ont malheureusement pas permis d'établir avec précision, pour les acides libres (15d) et (16d) des spectres définis.

-d) Action de l'hypobromite de ter-butyle.

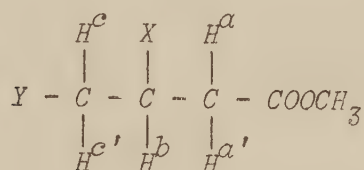
L'action de l'hypobromite de ter-butyle conduit pour sa part aux esters saturés (17a) et (18a). La saturation s'accompagne donc dans ce cas d'une estérification pratiquement totale des acides correspondants (17d) et (18d) dont nous attendions la formation.





- TABLEAU VIII -

Spectres de R.M.N. des esters saturés



( J en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz. Solvant :  $CCl_4$  )

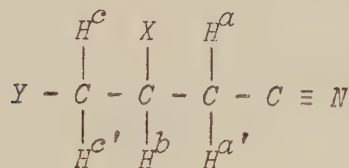
| n°         | Y                | X                | $\delta$          |      |              |                  |                          | J    |            |            |      |
|------------|------------------|------------------|-------------------|------|--------------|------------------|--------------------------|------|------------|------------|------|
|            |                  |                  | c<br>c'           | b    | a<br>a'      | OCH <sub>3</sub> | COO-<br>-CH <sub>3</sub> | cc'  | bc<br>bc'  | ab<br>a'b  | aa'  |
| <u>13a</u> | Cl               | Br               | 4,02<br>3,81      | 4,50 | 2,83<br>3,29 | --               | 3,76                     | 11,0 | 4,8<br>8,2 | 7,9<br>4,6 | 16,4 |
| <u>14a</u> | Br               | Br               | 3,90<br>3,68      | 4,45 | 2,79<br>3,27 | --               | 3,68                     | 10,0 | 4,6<br>9,2 | 8,2<br>4,2 | 16,4 |
| <u>15a</u> | OCH <sub>3</sub> | Cl               | 3,62<br>3,43      | 4,31 | 2,54<br>2,93 | 3,38             | 3,70                     | 10,0 | 5,2<br>6,8 | 7,8<br>5,2 | 15,8 |
| <u>16a</u> | Cl               | OCH <sub>3</sub> | 3,60<br>3,59      | 3,83 | 2,44<br>2,71 | 3,40             | 3,67                     | 9,7  | 3,5<br>5,8 | 6,8<br>5,6 | 16,2 |
| <u>17a</u> | OCH <sub>3</sub> | Br               | 3,50 à 4,70       |      | (2,8<br>3,2) | 3,39             | 3,70                     | --   | -<br>-     | -<br>-     | --   |
| <u>18a</u> | Br               | OCH <sub>3</sub> | 3,20<br>à<br>3,60 | 3,90 | 2,44<br>2,63 | 3,40             | 3,69                     | --   | 5,2<br>7,8 | 6,6<br>5,1 | 16,0 |





## - TABLEAU IX -

## Spectres de R.M.N. des nitriles saturés



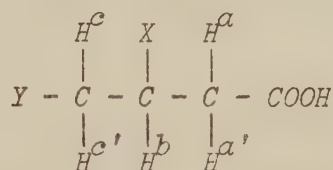
( J en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz. Solvant :  $CCl_4$  )

| n°         | Y                | X                | $\delta$                               |        |                                        |                  | J                                         |                                          |                                          |     |
|------------|------------------|------------------|----------------------------------------|--------|----------------------------------------|------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----|
|            |                  |                  | $\begin{array}{c} c \\ c' \end{array}$ | b      | $\begin{array}{c} a \\ a' \end{array}$ | OCH <sub>3</sub> | $\begin{array}{c} cc' \\ bc' \end{array}$ | $\begin{array}{c} bc \\ bc' \end{array}$ | $\begin{array}{c} ab \\ a'b \end{array}$ | aa' |
| <u>11c</u> | Cl               | Cl               | 3,92<br>3,68                           | 4,28   | 2,99<br>3,00                           | --               | 11,7                                      | 4,9<br>7,8                               | 5,8<br>5,3                               | -   |
| <u>13c</u> | Cl               | Br               | 4,06<br>3,82                           | 4,32   | 3,10<br>3,11                           | --               | 11,2                                      | 4,4<br>8,6                               | 5,6<br>5,2                               | -   |
| <u>14c</u> | Br               | Br               | 3,97<br>3,71                           | 4,35   | 3,17<br>3,22                           | --               | 10,6                                      | 4,4<br>9,8                               | 5,1<br>5,1                               | -   |
| <u>15c</u> | OCH <sub>3</sub> | Cl               | 3,68<br>3,48                           | 4,17   | 2,72<br>2,74                           | 3,41             | 10,0                                      | 4,8<br>7,1                               | 6,2<br>5,0                               | -   |
| <u>16c</u> | Cl               | OCH <sub>3</sub> | 3,67                                   | à 4,00 | 2,50<br>à<br>2,90                      | 3,48             | --                                        | -<br>-                                   | -<br>-                                   | -   |
| <u>17c</u> | OCH <sub>3</sub> | Br               | 3,75<br>3,55                           | 4,19   | 3,01<br>3,03                           | 3,42             | 10,0                                      | 4,9<br>7,6                               | 6,0<br>5,3                               | -   |
| <u>18c</u> | Br               | OCH <sub>3</sub> | 3,95<br>3,82                           | 3,70   | 2,70<br>2,71                           | 3,48             | 10,0                                      | 4,5<br>7,0                               | 6,0<br>5,1                               | -   |



- TABLEAU X -

Spectres de R.M.N. des acides saturés



( J en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz. Solvant :  $CCl_4$  )

| n°         | Y       | X       | $\delta$                                                     |      |                                                 |         | J                                                                |                                                   |            |      |
|------------|---------|---------|--------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------|---------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------|------|
|            |         |         | $\sqrt{\begin{smallmatrix} c & b \\ c' & \end{smallmatrix}}$ |      | $\begin{smallmatrix} a \\ a' \end{smallmatrix}$ | $OCH_3$ | $\sqrt{\begin{smallmatrix} cc' & bc \\ bc' & \end{smallmatrix}}$ | $\begin{smallmatrix} ab \\ a'b \end{smallmatrix}$ | $aa'$      |      |
| <u>10d</u> | OH      | Cl      | 3,88<br>3,87                                                 | 4,81 | 3,48<br>3,54                                    | --      | --                                                               | 4,4<br>4,8                                        | 4,5<br>5,3 | --   |
| <u>11d</u> | Cl      | Cl      | 3,98<br>3,74                                                 | 4,40 | 2,82<br>3,32                                    | --      | 11,0                                                             | 4,7<br>8,6                                        | 8,2<br>4,5 | 16,8 |
| <u>13d</u> | Cl      | Br      | 4,03<br>3,76                                                 | 4,45 | 2,87<br>3,42                                    | --      | 10,9                                                             | 4,4<br>9,1                                        | 8,3<br>4,3 | 17,0 |
| <u>14d</u> | Br      | Br      | 3,93<br>3,67                                                 | 4,46 | 2,87<br>3,43                                    | --      | 10,0                                                             | 4,4<br>9,7                                        | 8,4<br>3,9 | 16,8 |
| <u>15d</u> | $OCH_3$ | Cl      | --<br>--                                                     | --   | --<br>--                                        | 3,42    | --                                                               | -<br>-                                            | -<br>-     | --   |
| <u>16d</u> | Cl      | $OCH_3$ | --<br>--                                                     | --   | --<br>--                                        | 3,46    | --                                                               | -<br>-                                            | -<br>-     | --   |

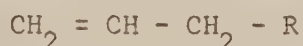


-- DISCUSSION --

-----

- 1°) REACTIVITE DES DERIVES VINYLACETIQUES.

Les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de la saturation par les acides hypochloreux et hypobromeux, l'hypochlorite et l'hypobromite de ter-butyle des dérivés vinylacétiques du type :

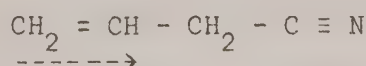
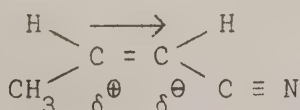


avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{R} = \text{COOCH}_3 \\ \text{R} = \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{R} = \text{C}\equiv\text{N} \\ \text{R} = \text{COOH} \end{array} \right.$$

mettent essentiellement en relief la réactivité de ces éthyléniques vis-à-vis d'agents électrophiles. Les ester, nitrile et acide vinylacétiques conduisent tous à des produits saturés. A ce titre, la comparaison de leur comportement avec celui de leurs homologues crotoniques revêt une importance particulièrement significative. Alors que les différences de réactivité sont peu marquées entre les ester et acide vinylacétiques d'une part, crotoniques d'autre part, elles le sont beaucoup plus, en revanche, au niveau des nitriles. En effet, nous avons constaté que les additions réalisées au départ du cyanure d'allyle étaient relativement aisées, tandis que les nitriles crotoniques présentaient une certaine inertie vis-à-vis des acides hypohalogéneux, voire une absence totale de réactivité en présence des hypohalites de ter-butyle.

De tels résultats sont liés à la proximité plus ou moins grande de la liaison insaturée, du groupement R attracteur d'électrons. Ainsi, chez le nitrile crotonique, l'activité de la double liaison vis-à-vis d'un composé électrophile est considérablement limitée, alors que l'effet inducteur se manifeste assez peu chez le nitrile vinylacétique, dans lequel la fonction éthylénique est plus éloignée du groupement perturbateur.





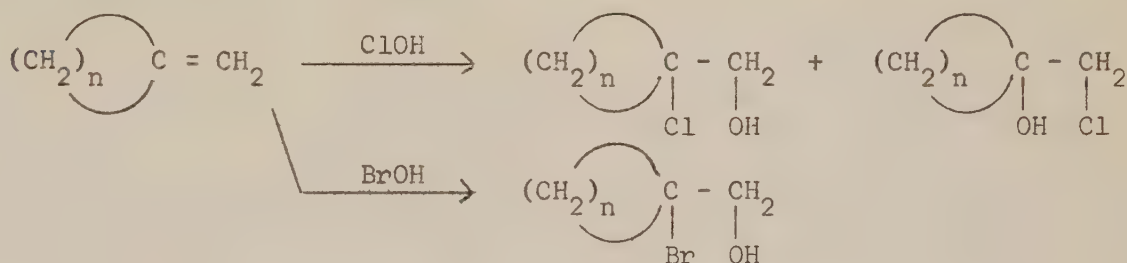


Les groupements  $\text{COOH}$  et  $\text{COOCH}_3$ , moins attracteurs d'électrons que le groupement  $\text{C}\equiv\text{N}$ , n'exercent qu'un effet assez limité sur l'activité des systèmes crotoniques, et a fortiori sur celle des dérivés vinylacétiques. En effet, les esters et acides butène-2 oïques et butène-3 oïques réagissent, dans tous les cas, avec une égale facilité.

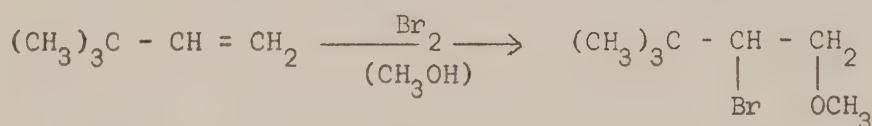
## - 2°) ORIENTATION DES ELEMENTS DU REACTIF.

La littérature mentionne plusieurs réactions d'additions d'halogènes, d'acides hypohalogénés ou d'hypohalites d'alcoyles sur des oléfines terminales.

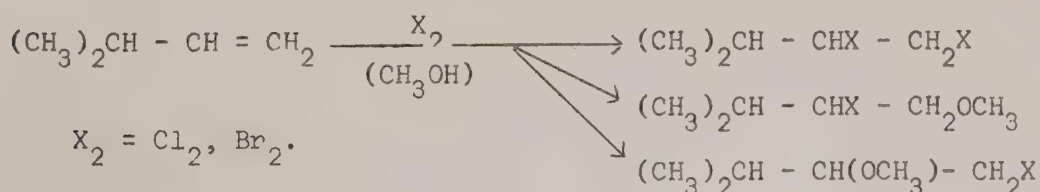
Les méthylènenecycloalcanes fixent l'acide hypochloreux (48) en donnant deux chlorhydrines alors que l'action de l'acide hypobromeux conduit à un seul dérivé.



Par ailleurs, PUTERBAUGH et NEWMAN (49) ont étudié l'action du brome sur une solution méthanolique de ter-butyléthylène. Ils constatent la formation d'un seul composé :



Les résultats plus récents de BILKE et coll. (50) semblent cependant moins catégoriques; l'action du chlore ou du brome sur l'isopropyléthylène en présence de méthanol conduit à la formation simultanée de trois composés : un dihalogénure et deux dérivés méthoxyhalogénés.

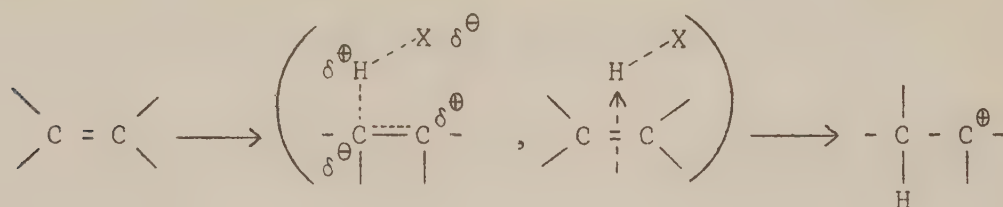




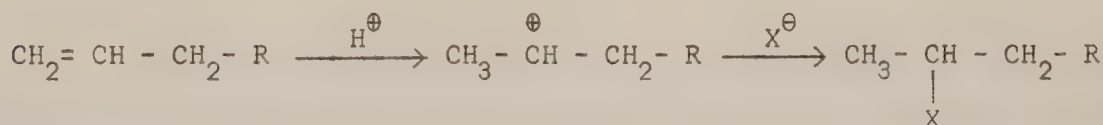
Les résultats que nous avons acquis personnellement permettent de conclure, comme dans ce dernier cas, à une dualité de l'orientation dans quelques additions d'acides hypohalogéneux et dans toutes les additions d'hypohalites de ter-butyle.

Ceci laisse à penser que les atomes de carbone  $\beta$  et  $\gamma$  des composés du type  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{R}$  présentent des aptitudes voisines à fixer indifféremment les éléments du réactif. La polarité très atténuée de la double liaison vinylacétique par rapport aux systèmes crotoniques est liée, comme la réactivité, à l'éloignement plus important du groupement R attracteur d'électrons.

Cependant, des additions antérieurement réalisées (51, 52) sur le cyanure d'allyle (acide chlorhydrique ou bromhydrique) montrent que l'élément électropositif du réactif se fixe exclusivement sur l'atome de carbone en  $\gamma$ . Or, il est maintenant connu que les additions d'hydracides s'expliquent par la formation intermédiaire, via une paire d'ions ou un complexe  $\pi$ , d'un ion carbonium.



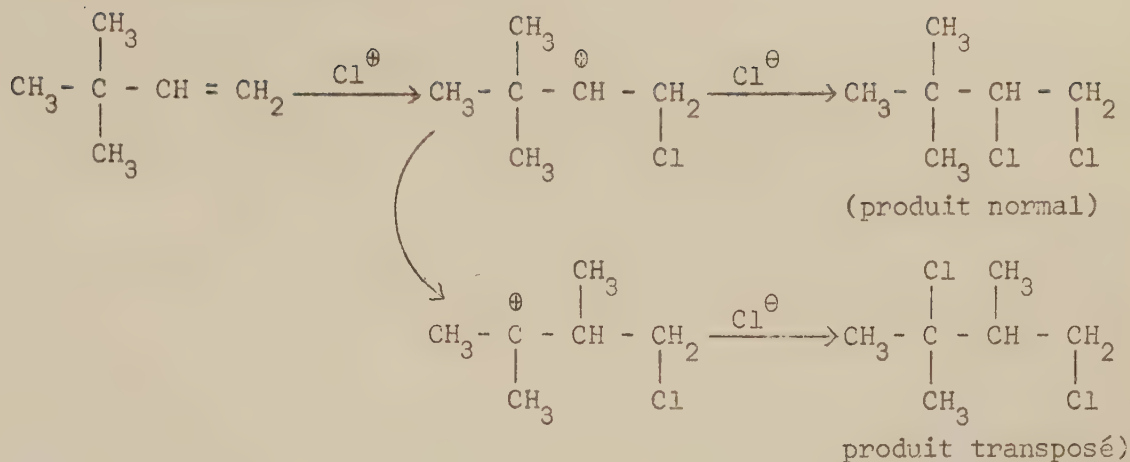
La charge positive de ce dernier n'autorise alors l'attaque du nucléophile que sur le carbone qui en est le siège.



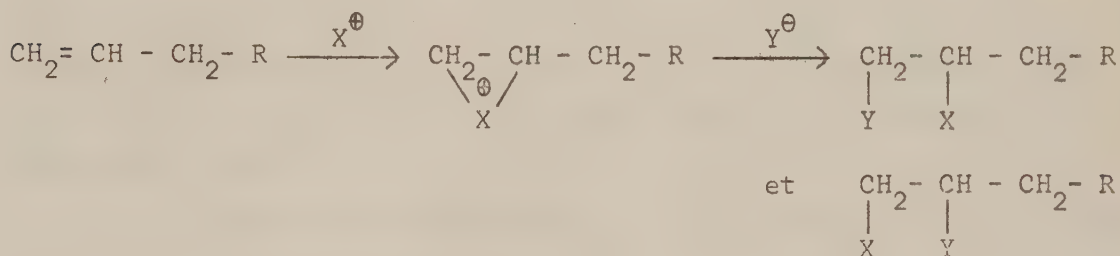
L'existence d'un intermédiaire analogue a pu être mise en évidence au cours de l'addition d'halogènes. BILKE (50) a montré en effet que l'action du chlore sur le ter-butyléthylène permettait d'obtenir, outre le produit normal de l'addition, un second composé, en faible proportion, dont le squelette carboné était modifié par rapport à la structure initiale : l'auteur constate la migration d'un groupement méthyle, difficilement explicable autrement que par l'intervention d'un ion carbonium.



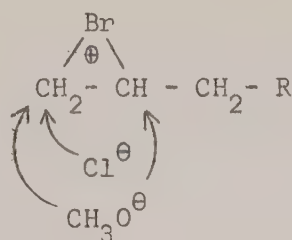
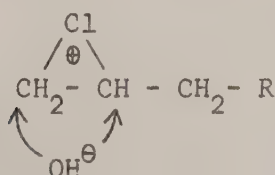




Le pourcentage de ce dernier composé étant, au demeurant, assez faible (5 %), l'intermédiaire carbonium n'offre qu'une concurrence limitée à l'ion ponté admis couramment. Celui-ci permet, dans tous les autres cas étudiés, d'expliquer la formation simultanée de deux dérivés saturés relevant d'une attaque de l'agent nucléophile sur l'un ou l'autre des deux atomes de carbone de l'ion halonium. Dans le cas de nos dérivés vinylacétiques, la réaction se schématiserait comme suit :



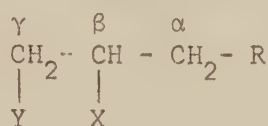
Parmi les composés que nous avons obtenus, seuls les dérivés bromochlorés semblent relever d'une orientation univoque. L'attaque du chlore nucléophile, exclusivement en extrémité de chaîne, semble alors en accord avec un contrôle stérique de l'ouverture de l'ion bromonium, l'encombrement des groupements  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{COOH}$  ou  $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$  pouvant justifier l'attaque à ce niveau. L'aspect stérique de la réaction passe alors en second plan lors de l'ouverture de l'ion cyclique par des réactifs plus nucléophiles que  $\text{Cl}^\ominus$ . ( $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}^\ominus$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  ou  $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$ .) Ces derniers attaquent alors indifféremment l'un ou l'autre des deux carbones de l'ion positif ponté.



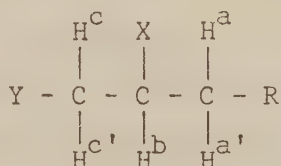


- 3°) SPECTRES DE R.M.N.

Nous rassemblons dans les tableaux VIII, IX et X les valeurs des glissements chimiques et des constantes de couplages des esters, nitriles et acides saturés. Ces composés se caractérisent par la structure :



qui semblerait devoir donner lieu, en principe, à un spectre du type  $A_2BC_2$ . Cependant, en raison du caractère diastéréotopique des protons  $\alpha$  et  $\gamma$ , leurs spectres de R.M.N. sont du type  $AA'BCC'$ .



Dans tous les cas observés, le proton  $H^b$  est couplé séparément avec les quatre hydrogènes  $H^a$ ,  $H^{a'}$ ,  $H^c$  et  $H^{c'}$ , et donne lieu en conséquence à un multiplet comportant au plus seize transitions. Chaque proton méthylénique se caractérise par un doublet s'il est couplé seulement avec l'hydrogène tertiaire  $H^b$ , ou bien par un double doublet s'il existe, en plus, un couplage géminal.

L'étude des spectres permet de tirer les conclusions suivantes :

1)- Système  $AA'BCC'$ .

Arbitrairement, nous avons attribué les indices a,b et c aux protons situés respectivement en  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de la fonction R.

Des deux protons a et a', nous appelons a celui dont le glissement chimique est le plus faible. ( $\delta_a < \delta_{a'}$ ).

Des deux protons c et c', nous appelons c celui dont le glissement chimique est le plus élevé. ( $\delta_c > \delta_{c'}$ ).

Compte tenu de ces données arbitraires, il apparaît que :

-a) Les différences entre les glissements chimiques des protons c et c' sont peu élevées et de l'ordre de 0,20 à 0,25 ppm.

Celles concernant les protons a et a' sont beaucoup moins régulières : elles sont importantes chez les esters et les acides (0,30 à 0,55 ppm) et très faibles chez les nitriles (0,01 à 0,05 ppm). Ces remarques peuvent s'interpréter par le fait que, dans le premier cas, les pro-



tons a et a' occupent des sites différents vis-à-vis du carbonyle et de son cône d'anisotropie, et dans le second cas, des sites identiques dans le système linéaire  $C - C \equiv N$ .

-b) Les valeurs des constantes de couplage vicinal  $J_{bc}$  (3,5 à 5,2 Hz) sont inférieures à celles de  $J_{bc'}$  (4,8 à 9,7 Hz).

D'autre part, les valeurs de  $J_{ab}$  (4,5 à 8,4 Hz) sont généralement plus élevées que celles de  $J_{a'b}$  (3,9 à 5,6 Hz).

-c) Chez pratiquement tous les composés, les protons c et c' sont couplés entre eux. Les protons a et a' le sont également, mais seulement chez les acides et les esters. On observe par ailleurs que les constantes de couplage géminale  $J_{cc'}$ , sont toutes de l'ordre de 10 - 11 Hz, alors que les valeurs de  $J_{aa'}$ , - lorsqu'elles existent - sont de 16 à 17 Hz.

## 2)- Glissements chimiques.

-a) L'observation des valeurs rapportées dans les tableaux VIII, IX et X permet de reconduire une conclusion mentionnée en série crotonique : Sur un carbone donné, le remplacement d'un groupement  $OCH_3$  par OH, Cl ou Br se traduit par un déplacement général des signaux a, a', b, c, c' vers les champs faibles. Ce résultat est en accord avec l'électronégativité décroissante des substituants  $OCH_3$ , OH, Cl et Br.

-b) Dans chaque couple de dérivés halogénométhoxylés différemment orientés, le groupement méthoxy en position terminale apparaît à un champ plus élevé que lorsqu'il est porté par l'atome de carbone  $\beta$ .

-----

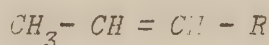




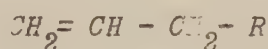
- CONCLUSION -

-----

La fixation des acides hypochloreux et hypobromeux sur des dérivés crotoniques :



et vinylacétiques :



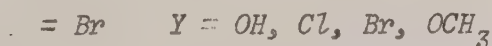
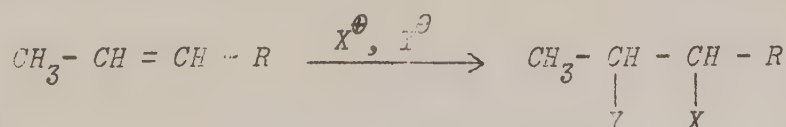
dans lesquels  $\text{R} = \text{COOH}, \text{COOCH}_3, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CN},$

conduit à la formation d'halohydrines, accompagnées des produits dihalogénés correspondant. Les proportions de ces dérivés sont liées, dans tous les cas, à la concentration en ions halogénures.

L'action de l'hypochlorite et de l'hypobromite de ter-butyle, sur ces mêmes éthyléniques en solution méthanolique, fournit exclusivement des dérivés saturés méthoxyhalogénés.

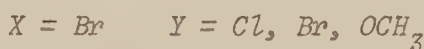
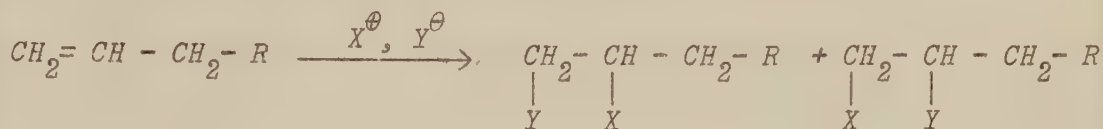
Ces saturations sont relativement aisées au départ des acides et esters crotoniques et de tous les composés de structure vinylacétique. Elles le sont beaucoup moins, cependant, chez les butène-2 nitriles.

En série crotonique, les additions sont régulières et traduisent l'aptitude de l'atome de carbone en position  $\alpha$  à fixer l'élément électrophile  $\text{Cl}^\oplus$  ou  $\text{Br}^\oplus$ .





Les dérivés vinylacétiques, en revanche, donnent lieu dans de nombreux cas à la formation simultanée de composés relevant des deux orientations possibles des éléments du réactif :



Ce dernier résultat est en accord avec ceux de nombreuses études portant sur la saturation des oléfines terminales.

Chez les composés de structure crotonique, ces saturations s'effectuent par trans additions le plus souvent stéréospécifiques, quelquefois seulement stéréosélectives. Les dérivés CIS donnent naissance à des produits de configuration THREO, leurs isomères TRANS conduisant pour leur part à des formes ERYTHRO. L'étude en spectrographie de R.M.N. des produits formés permet d'estimer la participation des différents rotamères.

Pour toutes ces additions, il est possible d'admettre soit la formation intermédiaire d'un ion carbonium, soit celle plus vraisemblable d'un ion halonium ponté symétrique ou non :



De tels complexes présentent l'avantage de rendre compte, d'une part de la stéréospécificité observée en série crotonique, et d'autre part de la dualité de l'orientation en série vinylacétique.

-----





- CHAPITRE IV -

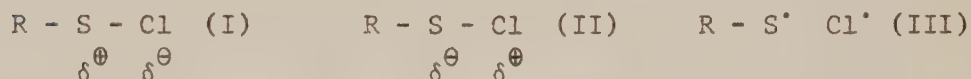
ADDITION DES CHLORURES DE SULFENYLES.

-----

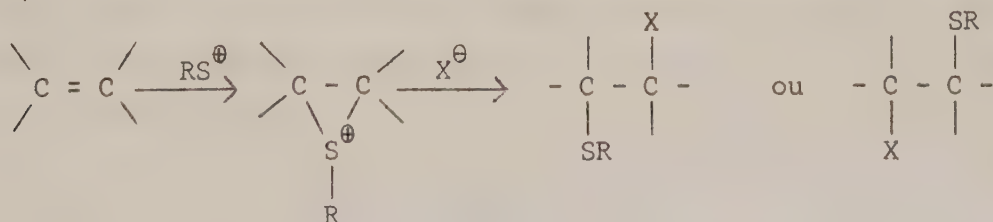
Depuis les travaux de KHARASCH (53, 54, 55, 56), l'addition des halogénures de sulfényles R-S-X sur les systèmes éthyléniques a fait l'objet de nombreuses études.

La molécule R-S-X peut, en principe, se comporter de trois façons différentes vis-à-vis d'une oléfine:

- a) comme source de soufre électrophile (I),
- b) comme source de chlore électrophile (II),
- c) comme source de radicaux libres par clivage homolytique (III).



En fait, l'expérience montre que les halogénures d'alkylsulfényles et d'arènesulfényles réagissent presque toujours conformément à la polarisation (I). On admet alors que la réaction fait intervenir en une première étape la fixation de l'ion électrophile R - S<sup>⊕</sup>, l'intermédiaire de la réaction étant généralement représenté sous forme d'un ion episulfonium (ion thiiranium) subissant ultérieurement une ouverture par attaque nucléophile de l'ion halogénure du côté opposé à l'atome de soufre (trans-addition).



Plusieurs arguments peuvent être invoqués en faveur d'un tel mécanisme.

La réaction effectuée sur plusieurs paires d'oléfines cis-trans apparaît être trans stéréospécifique. (54, 57, 58).



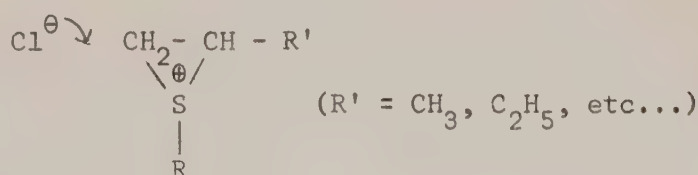
W. A. THALER (59) a comparé les vitesses d'addition du chlore et du chlorure de méthane sulfényle sur diverses oléfines substituées par un groupement méthyle. (voir tableau XI). On voit que la vitesse d'addition du chlore est d'autant plus importante que le caractère nucléophile de l'oléfine est plus élevé; au contraire, la vitesse d'addition du chlorure de méthane sulfényle apparaît comme relativement peu sensible à l'environnement électronique de la double liaison. Un tel fait conduit à penser que dans l'état de transition, aucune charge positive importante n'apparaît sur les carbones doublement liés, ce qui justifie la formation d'un ion thiiranium dans lequel la charge positive est essentiellement localisée sur le soufre.

- TABLEAU XI -

*Réactivités d'oléfines vis-à-vis  
du chlore et du chlorure de méthane sulfényle.*

| Oléfine             | Cl <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> SCl |
|---------------------|-----------------|---------------------|
| butène-1            | 1               | 1                   |
| butène-2 cis        | 63              | 13                  |
| butène-2 trans      | 58              | 0,72                |
| isobutène           | 50              | 0,75                |
| triméthyléthylène   | 11 000          | 8,26                |
| tétraméthyléthylène | 430 000         | 12,9                |

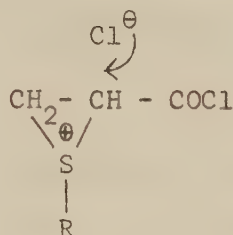
L'orientation de l'attaque du nucléophile sur l'un ou l'autre des deux atomes de carbone de l'intermédiaire ponté est liée à plusieurs facteurs. Ainsi, chez les oléfines simples, la présence sur l'un des deux carbones de substituants alkyles favorise l'attaque du nucléophile sur le carbone voisin.



Par contre, les groupements vinyle, phényle, COCl, COOAlc, CONH<sub>2</sub>, CN,



orientent la fixation de  $\text{Cl}^\ominus$  sur le carbone qui les porte. (61).



Enfin, la nature du groupe sulfényle et celle du solvant utilisé jouent un rôle plus ou moins important selon les cas (63).

De récents travaux (61) ont montré, par ailleurs, que les produits initialement formés dans l'addition des chlorures de sulfényles aux oléfines subissent fréquemment, sous l'influence de la chaleur ou en milieu acide, une transposition dans laquelle les groupements RS et Cl échangent leurs positions. En conséquence, le sens d'ouverture de l'ion épisulfonium intermédiaire ne peut être déduit de la nature du produit formé que dans la mesure où la réaction est effectuée dans des conditions excluant toute isomérisation.

A l'exception d'un travail de MUELLER (62) concernant des dérivés de l'acide acrylique, peu d'études ont été consacrées à l'addition d'halogénures de sulfényles sur les oléfines substituées par un groupement attracteur d'électrons. Il nous a semblé, dès lors, intéressant d'étudier le comportement de divers dérivés crotoniques et vinylacétiques vis-à-vis des halogénures de sulfényles, nous attachant plus particulièrement à l'aspect stéréochimique de la réaction et à l'influence de la nature des substituants de l'oléfine sur l'orientation de l'ouverture de l'ion thiiranium.





- 1°) STEREOCHIMIE DE L'ADDITION.

L'étude de la configuration des produits formés dans l'addition d'halogénures de sulfényles sur des couples d'oléfines cis et trans diversément substituées par des groupements donneurs d'électrons (54, 57, 58) a montré que ces réactions étaient trans stéréospécifiques. Par contre, l'aspect stéréochimique de l'addition sur des oléfines substituées par des groupements attracteurs d'électrons n'avait pas, à notre connaissance, été abordé. Nous avons envisagé ce problème en étudiant l'action du chlorure de méthane sulfényle sur les esters et nitriles crotoniques cis et trans.

-A) Action du chlorure de méthane sulfényle sur les crotonates de méthyle trans et cis.

La réaction sur l'ester trans a été réalisée à  $-20^{\circ}$  et en présence d'une petite quantité de carbonate de calcium, de façon à éviter toute isomérisation acidocatalysée. L'examen du spectre de R.M.N. effectué sur le produit brut, après élimination du solvant sous vide, montre que la réaction est pratiquement totale (le groupement  $\text{CH}_3$  de l'éthylénique de départ apparaît sous forme d'un très faible quadruplet à 1,87 ppm).

Le produit principal (A) formé dans l'opération se caractérise par un spectre de R.M.N. du type  $\text{ABX}_3$ , (voir tableau XIII), analogue à ceux présentés par les dérivés halogénométhoxylés (cf. p 31) et compatible avec une structure saturée du type :

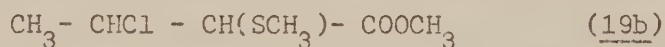


Les deux protons tertiaires y apparaissent respectivement sous forme d'un doublet à 4,15 ppm (intensité 1) et d'un double quadruplet à 3,07 ppm (intensité 1). On relève en outre un doublet d'intensité 3 à 1,44 ppm ( $\text{CH}_3$ ) et deux singulets d'intensité 3 à 3,78 ppm ( $\text{COOCH}_3$ ) et 2,09 ppm ( $\text{SCH}_3$ ). Il semble donc que nous soyons en présence d'un chlorothiométhoxybutanoate de méthyle. Toutefois, ce composé n'est pas pur; il est accompagné d'un second produit saturé (B), en faible quantité, et caractérisé par un faible doublet à 1,70 ppm et deux singulets centrés à 3,76 et 2,14 ppm, tous de même intensité, et correspondant vraisemblable-



ment à des groupements  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOCH}_3$  et  $\text{SCH}_3$ . Il semble donc que ces dérivés constituent deux esters chlorothiométhoxybutyriques. Les proportions de ces deux composés sont de 93 % pour l'ester (A) et 7 % pour l'ester (B), compte non tenu des traces de crotonate inattaqué.

Par simple chauffage, l'ester (A) s'isomérisé en (B); ainsi, la distillation du produit brut de la réaction conduit à un mélange des deux esters dans le rapport A / B = 5 / 95. Or, comme nous l'avons déjà indiqué, MUELLER et ses collaborateurs (61), ont signalé que les produits initialement formés dans l'addition des halogénures de sulfényles aux oléfines s'isomérisaient fréquemment par échange des positions des groupes RS et Cl. On pouvait, dès lors, penser être en présence des deux isomères de position :



La comparaison des spectres de R.M.N. de (A) et (B) permet d'attribuer la formule (19a) à (A) et la structure (19b) à (B). Dans le composé (A), le proton situé en position  $\alpha$  est caractérisé par un doublet centré à 4,15 ppm. Dans l'ester (B), ce doublet apparaît à une valeur de 3,24 ppm. Or, un proton tertiaire gem-thiométhoxylé possède un glissement chimique (3,30 - 4,10 ppm) plus faible que celui d'un proton tertiaire gem-chloré en même position (4,20 - 4,76 ppm) (61). La structure  $\alpha$ -chlorée doit donc être affectée à (A), et la structure  $\alpha$ -thiométhoxylée à (B).

Nous avons confirmé ces structures par voie chimique en soumettant à l'action d'une base, d'une part le produit brut, d'autre part le produit distillé. La triéthylamine ne réagit pratiquement pas sur le premier. Tout au plus en accroît-elle la pureté en faisant disparaître les traces de l'isomère (B). En revanche, son action sur le produit distillé conduit à un dérivé dont le spectre de R.M.N. est en accord avec la structure de l' $\alpha$ -méthylthiocrotonate de méthyle:



Le groupement  $\text{CH}_3$  apparaît sous forme d'un doublet (2,00 ppm) de même constante de couplage (7,0 Hz) que le quadruplet attribué au proton éthylénique (7,09 ppm.) On observe en outre un bon accord de l'intégrale avec les singulets à 3,75 ppm ( $\text{COOCH}_3$ ) et 2,23 ppm ( $\text{SCH}_3$ ). Ce produit est

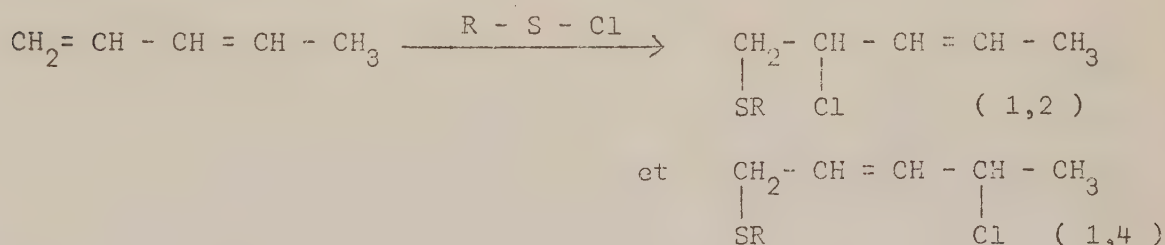




accompagné de traces de l'isomère saturé (A) demeuré inattaqué. Ces résultats confirment les structures (19a) et (19b) proposées pour (A) et (B).

Des isomérisations analogues à celles de notre ester (19a) avaient déjà été constatées. MUELLER avait signalé que de telles transpositions pouvaient se dérouler en milieu acide. Nous avons repris sa méthode pour voir s'il en était également ainsi sur nos propres dérivés. A cet effet, nous avons chauffé à reflux une solution du dérivé  $\alpha$ -chloré dans le chloroforme en présence d'une trace d'acide sulfurique. L'étude en R.M.N. du produit résultant de cette opération montre qu'il est constitué des deux esters (A) et (B) dans le rapport B / A = 96 / 4. On pourrait alors penser que la catalyse acide joue un rôle appréciable dans ces transpositions. Cependant, nous avons pu constater que l'addition de chlorure de méthane sulfényle sur l'ester crotonique, réalisée à froid en présence de petites quantités d'acide sulfurique, conduisait à des pourcentages d'esters (A) et (B) peu différents de ceux obtenus en milieu neutre (réaction effectuée en présence de carbonate de calcium). (A = 93,5 %, B = 6,5 %). Il semble donc que la transposition soit plutôt due à un effet thermique.

On note dans la littérature (64) quelques transpositions affectant également des dérivés chlorothioarylés. L'action du chlorure de para-chlorobenzène sulfényle sur le pentadiène-1,3 conduit à un mélange de produits résultant d'additions 1,2 et 1,4 :



Lorsque le mélange réactionnel issu d'un solvant apolaire est transféré dans un solvant polaire, on note une diminution importante de la quantité de produit d'addition 1,2 au profit de celle du composé 1,4. Inversement, le passage d'un milieu polaire à un solvant apolaire n'entraîne aucune transformation.

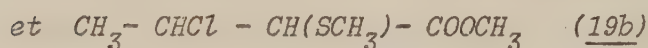
Il devenait donc intéressant de vérifier que la transposition de notre ester (A) pût être liée ou non à la polarité d'un solvant. A cet effet, nous avons abandonné à température ambiante, pendant 24 heures, de petites fractions du produit brut en présence de divers solvants (n-hexane, chlorure de méthylène, acétonitrile, acide acétique). L'étude en R.M.N. des



pourcentages d'esters (A) et (B) obtenus dans chaque cas (voir tableau XII) montre d'une part que la transposition a lieu, et d'autre part que son importance varie avec le solvant considéré. L'isomérisation est faible sur le produit brut sans solvant ou bien en présence d'hexane ou de chlorure de méthylène. Elle est beaucoup plus importante en présence d'acétonitrile, et presque totale en milieu acétique. Les milieux polaires favorisent donc la transposition.

- TABLEAU XII -

Pourcentages respectifs des esters :



|                                                         | (19a) % | (19b) % |
|---------------------------------------------------------|---------|---------|
| - Addition en présence de $\text{CaCO}_3$ :             | 93      | 7       |
| - Addition en présence de $\text{H}_2\text{SO}_4$ :     | 93,5    | 6,5     |
| - Chauffage à reflux (milieu acide, $\text{CHCl}_3$ ) : | 4       | 96      |
| - Distillation du produit brut :                        | 5       | 95      |
| - Produit brut, 24 heures à température ambiante        |         |         |
| a) sans solvant :                                       | 89,5    | 10,5    |
| b) en solution dans $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ :       | 92,5    | 7,5     |
| c) en solution dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :          | 87,5    | 12,5    |
| d) en solution dans $\text{CH}_3\text{CN}$ :            | 63,5    | 36,5    |
| e) en solution dans $\text{CH}_3\text{COOH}$ :          | 13      | 87      |

Afin d'étudier d'une manière plus approfondie les structures de nos dérivés saturés et l'aspect stéréochimique de l'addition du chlorure de méthane sulfényle, nous avons été amené à reprendre partiellement cette étude au départ du crotonate de méthyle cis. L'addition, réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment conduit à deux composés (19a') et (19b') dans les proportions de  $19a' / 19b' = 82 / 18$ . Nous avons pu constater en outre que ces pourcentages étaient modifiés lors de la distillation ( $19a' / 19b' = 56 / 44$ ) de même que par un chauffage à reflux



dans le chloroforme en présence d'une trace d'acide. (19a' / 19b' = 5 / 95)  
Ces résultats laissent à penser que ces deux composés possèdent vraisemblablement les formules :



Leurs spectres de R.M.N. présentent de fortes analogies avec ceux des esters (19a) et (19b). On remarque, notamment, les positions du doublet attribué à l'atome d'hydrogène en  $\alpha$ , centré à 4,48 ppm chez l'ester (19a') - donc vraisemblablement  $\alpha$ -chloré - et à 3,38 ppm chez le composé (19b'), signal caractéristique d'une structure  $\alpha$ -thiométhoxylée.

Par ailleurs, les esters saturés  $\alpha$ -chlorés (19a) et (19a') ayant été obtenus au départ d'éthyléniques de géométries différentes, constituent très certainement un couple de diastéréoisomères. Nous avons pu effectivement établir leur appartenance respective aux deux formes érythro et thréo, leurs spectres de R.M.N. étant en accord avec les conclusions apportées dans la seconde partie de notre travail, pour les dérivés halogénométhoxylés obtenus par action de l'hypochlorite et de l'hypobromite de ter-butyle sur les crotonates de méthyle cis et trans. (voir p. 31).

Ces conclusions pouvaient se résumer ainsi :

|                                   |   |                                 |
|-----------------------------------|---|---------------------------------|
| $\delta \text{CH}_3$ érythro      | > | $\delta \text{CH}_3$ thréo      |
| $\delta \text{CH}_\alpha$ érythro | < | $\delta \text{CH}_\alpha$ thréo |
| $\delta \text{OCH}_3$ érythro     | < | $\delta \text{OCH}_3$ thréo     |
| $J_{\text{vic.}}$ érythro         | > | $J_{\text{vic.}}$ thréo         |

Nous constatons que les groupements  $\text{CH}_3$  des composés (19a) et (19a') possèdent des glissements très voisins (respectivement 1,44 et 1,46 ppm) et ne peuvent, en conséquence, vérifier la première inégalité d'une façon significative. Cependant, chez le composé (19a), le glissement de l'atome d'hydrogène en position  $\alpha$  est moins élevé (4,15 ppm) que chez l'ester (19a') (4,48 ppm). De plus, la constante de couplage vicinal y est plus élevée. (19a : 9,6 Hz; 19a' : 5,6 Hz). Ces résultats semblent donc en accord avec les conclusions résumées précédemment. Il est donc possible d'attribuer à l'ester (19a) la structure érythro, (19a') possédant une configuration thréo.

De même, on constate que chez l'ester (19b), le groupement  $\text{CH}_3$  possède un glissement plus élevé (1,70 ppm) que chez son isomère (19b')





(1,65 ppm). D'autre part, le glissement de l'hydrogène en position  $\alpha$  y est moins élevé (19b : 3,24 ppm; 19b' : 3,38 ppm) alors que la constante de couplage vicinal est plus importante (19b : 10,8 Hz; 19b' : 8,0 Hz). Ces données permettent d'attribuer avec certitude la forme érythro à l'ester (19b) et, à l'ester (19b') la structure thréo. On remarque en outre que les glissements des groupements  $\text{SCH}_3$  en position  $\beta$  sont en bon accord avec les conclusions relatives aux groupements méthoxy en même position : le glissement est moins important chez l'isomère érythro que chez le composé thréo. (19b :  $\delta \text{SCH}_3 = 2,14$  ppm; 19b' :  $\delta \text{SCH}_3 = 2,23$  ppm).

Les esters  $\beta$ -chlorés (19b) et (19b') avaient déjà été obtenus dans notre laboratoire (65) par action du méthaneethiolate de sodium sur l' $\alpha$ -chlorocrotonate de méthyle trans. Une telle opération devait théoriquement conduire au dérivé saturé  $\alpha$ -chloré. En fait, la séparation par voie thermique -C.P.V.- avait transposé le produit brut et conduit de ce fait aux isomères  $\beta$ -chlorés érythro et thréo. (30 % / 70 %).

Nous avons repris cette étude en évitant tout traitement thermique. Le spectre de R.M.N. réalisé sur le produit brut montre la présence de deux esters constituant les isomères érythro et thréo de l' $\alpha$ -chloro  $\beta$ -méthylthio butanoate de méthyle (19a) et (19a') (érythro / thréo = 30 / 70). Le chauffage prolongé de ce mélange permet d'assister à la transformation progressive des esters (19a) et (19a') en les deux nouveaux composés (19b) et (19b') correspondant aux isomères érythro et thréo de la forme transposée :



-B) Action du chlorure de méthane sulfényle sur les nitriles crotoniques cis et trans.

Comparés aux esters étudiés précédemment, les nitriles s'avèrent moins réactifs. Dans les conditions opératoires identiques à celles adoptées pour les esters, 70 % de l'isomère cis et 50 % de l'isomère trans sont saturés par le chlorure de méthane sulfényle.

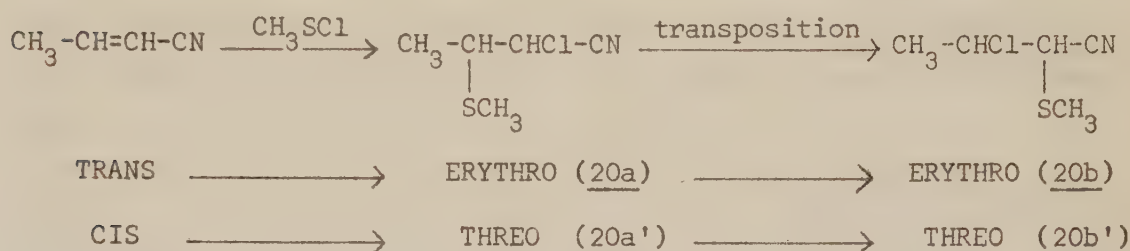
Dans les deux cas, le produit préférentiellement formé correspond à une structure  $\alpha$ -chlorée. Cependant, cette sélectivité est moins prononcée que chez les dérivés carbonylés : les pourcentages en nitriles  $\alpha$ -chloro  $\beta$ -thiométhoxylés (20a) et (20a') sont de 90 % au départ du



nitrile trans et de 83 % au départ du nitrile cis.

Ces composés, chauffés à reflux dans le chloroforme en présence d'une trace d'acide, subissent également une transposition analogue à celle décrite chez les esters. Les produits  $\beta$ -chlorés qui en résultent se forment avec des rendements de 84 % (20b) et 91 % (20b').

Les réactions sont totalement stéréospécifiques. Le nitrile cis crotonique conduit exclusivement à des composés thréo, l'éthylénique trans donnant naissance à des dérivés de structure érythro.



La stéréochimie de ces composés a pu être déterminée d'après leurs spectres de R.M.N, en tenant compte des conclusions de la seconde partie de notre travail, qui, dans le cas des nitriles, pouvaient se résumer ainsi : (cf. p. 31)

|                                    |   |                                  |
|------------------------------------|---|----------------------------------|
| $\delta \text{ CH}_3$ érythro      | < | $\delta \text{ CH}_3$ thréo      |
| $\delta \text{ CH}_\alpha$ érythro | < | $\delta \text{ CH}_\alpha$ thréo |
| $J_{\text{vic.}}$ érythro          | > | $J_{\text{vic.}}$ thréo          |

La comparaison des spectres des couples de nitriles (20a) et (20a') d'une part, (20b) et (20b') d'autre part permet de retrouver ces constatations. Chez le composé (20a), le groupement  $\text{CH}_3$  possède un glissement moins élevé (1,46 ppm) que chez son isomère (20a') (1,50 ppm). Le glissement de l'hydrogène en position  $\alpha$  y est également moins élevé : (20a : 4,56 ppm; 20a' : 4,75 ppm), et la constante de couplage vicinal y est plus importante (20a : 7,0 Hz; 20a' : 4,0 Hz). Le nitrile (20a) possède donc une structure érythro et son isomère (20a') une configuration thréo.

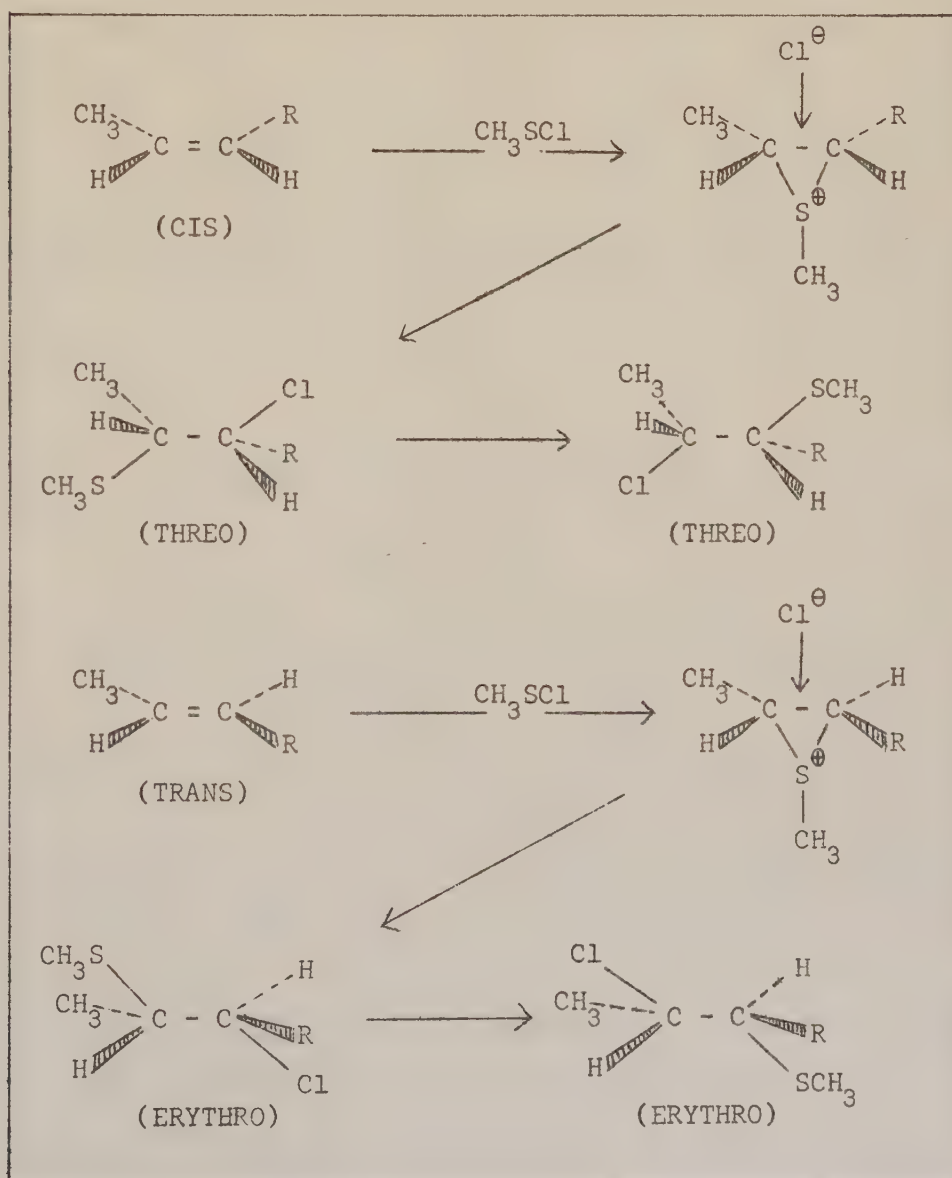
De même, les nitriles transposés (20b) et (20b') présentent des différences similaires. Bien que les groupements  $\text{CH}_3$  aient des glissements chimiques très voisins (20b : 1,70 ppm; 20b' : 1,69 ppm), les inégalités ci-dessus sont respectées par les atomes d'hydrogène en  $\alpha$  (20b : 3,72 ppm; 20b' : 3,89 ppm) et par les constantes de couplage vicinal (20b : 7,0 Hz; 20b' : 4,6 Hz). Ces données permettent d'attribuer avec certitude la





structure érythro au composé (20b), et à son isomère (20b') la forme thréo.

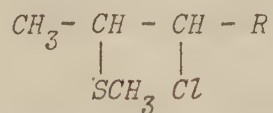
Les résultats que nous avons obtenus au départ des couples des isomères géométriques cis et trans de l'ester et du nitrile crotonique montrent que l'addition du chlorure de méthane sulfényle est trans stéréospécifique, les dérivés cis conduisant aux produits saturés de configuration thréo, les isomères trans aux composés érythro. La présence d'un groupement électroattracteur porté par le carbone éthylénique n'affecte donc pas la stéréochimie de la réaction, pour laquelle on peut admettre le même intermédiaire episulfonium que celui admis au départ des oléfines simples :





## - TABLEAU XIII -

Spectres de R.M.N. des dérivés :

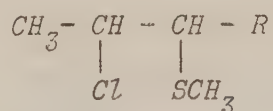
(J en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz.)

( E = ERYTHRO , T = THREO )

| R                  | n°            | CH <sub>3</sub> | CH   | SCH <sub>3</sub> | CHCl | R    | J <sub>vic.</sub> |
|--------------------|---------------|-----------------|------|------------------|------|------|-------------------|
| COOCH <sub>3</sub> | <u>19a</u> E  | 1,44            | 3,07 | 2,09             | 4,15 | 3,78 | 9,6               |
| COOCH <sub>3</sub> | <u>19a'</u> T | 1,46            | 3,20 | 2,19             | 4,48 | 3,84 | 5,6               |
| CN                 | <u>20a</u> E  | 1,46            | 3,13 | 2,25             | 4,56 | --   | 7,0               |
| CN                 | <u>20a'</u> T | 1,50            | 3,05 | 2,22             | 4,75 | --   | 4,0               |
| COC1               | <u>21a</u> E  | 1,48            | 3,19 | 2,15             | 4,50 | --   | 9,0               |

## - TABLEAU XIV -

Spectres de R.M.N. des dérivés :

(J en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz.)

( E = ERYTHRO , T = THREO )

| R                               | n°            | CH <sub>3</sub> | CHCl | CH   | SCH <sub>3</sub> | R    | J <sub>vic.</sub> |
|---------------------------------|---------------|-----------------|------|------|------------------|------|-------------------|
| COOCH <sub>3</sub>              | <u>19b</u> E  | 1,70            | 4,30 | 3,24 | 2,14             | 3,76 | 10,8              |
| COOCH <sub>3</sub>              | <u>19b'</u> T | 1,65            | 4,31 | 3,38 | 2,23             | 3,80 | 6,5               |
| CN                              | <u>20b</u> E  | 1,70            | 4,20 | 3,72 | 2,35             | --   | 7,0               |
| CN                              | <u>20b'</u> T | 1,69            | 4,23 | 3,89 | 2,36             | --   | 4,6               |
| COC1                            | <u>21b</u> E  | 1,72            | 4,27 | 3,26 | 2,21             | --   | 10,8              |
| SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | <u>22b</u> E  | 1,78            | 4,88 | 3,90 | 2,44             | 3,11 | 3,0               |
| SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | <u>22b'</u> T | 1,65            | 4,88 | 4,17 | 2,44             | 3,11 | 1,5               |



- 2°) INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS  
PORTES PAR LA DOUBLE LIAISON SUR  
L'ORIENTATION DE LA REACTION.

Les résultats acquis dans l'action du chlorure de méthane sulfényle sur l'ester et le nitrile crotoniques donnent à penser que l'orientation de l'ouverture de l'ion episulfonium par  $\text{Cl}^\ominus$  est affectée par la nature des substituants de la double liaison. Dans l'un et l'autre cas, l'attaque en  $\alpha$  est préférentielle, mais au départ du nitrile, l'attaque en  $\beta$  semble un peu plus importante qu'au départ de l'ester. (voir tableau XV).

Cette observation est en accord avec une constatation faite par MUELLER (32) dans l'action des halogénures de sulfényles sur des dérivés acryliques  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$  ( $\text{R} = \text{COCl}, \text{COOR}', \text{CN}, \text{SO}_2\text{CH}_3$ ); l'attaque en  $\alpha$  est d'autant plus importante que plus élevé est le caractère électrophile de R. Il nous a semblé intéressant d'examiner si cette remarque présentait un caractère de généralité et dans ce but, nous avons étudié la réaction du chlorure de méthane sulfényle sur le chlorure de crotonyle trans - dont le carbone de  $\text{COCl}$  est plus électrophile que celui de  $\text{COOR}$  ou de  $\text{CN}$  - et la réaction du même halogénure de sulfényle sur la méthylpropényle sulfone  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2\text{CH}_3$ , dont le groupe  $\text{SO}_2\text{CH}_3$  ne présente pas d'aptitude à accepter un nucléophile.

-A) Action du chlorure de méthane sulfényle sur le chlorure  
de crotonyle trans.

La réaction, réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, ne rapporte pas la différence appréciable par rapport à celle effectuée sur l'ester. La formation initiale du dérivé  $\alpha$ -chloré est presque exclusive (97 %). Dans le spectre de R.M.N. réalisé sur le produit brut de la réaction, le doublet caractérisant l'atome d'hydrogène en position  $\alpha$  dans la molécule apparaît à 4,50 ppm. Cette valeur, compatible avec celle du glissement d'un hydrogène gem-chloré, est en bon accord avec une structure  $\alpha$ -chlorée pour notre composé.

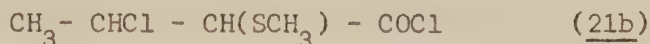


Comme dans les cas précédents, nous avons constaté que ce pro-





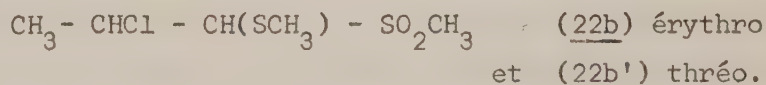
duit se transformait en son isomère de position (21b), soit par chauffage à reflux dans le chloroforme, soit par distillation. La transposition est presque quantitative; elle conduit aux deux composés (21b) et (21a) dans le rapport 96 / 4.



-B) Action du chlorure de méthane sulfényle sur la méthylpropénylsulfone.

Nous avons réalisé l'addition du réactif sur un mélange des deux isomères cis et trans (32 % et 68 %) de la sulfone éthylénique. Le spectre de R.M.N. effectué sur le produit réactionnel brut montre qu'il est constitué de deux composés, outre quelques traces (7,5 %) de l'éthylénique de départ. A côté des principaux signaux ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ) dont les valeurs des glissements sont rassemblées dans le tableau XIV, on relève la présence de deux doublets de faible couplage ( $J = 3,0$  et  $1,5$  Hz) centrés à 3,90 et 4,17 ppm, que nous affectons aux hydrogènes en position  $\alpha$ . On note, par ailleurs, un multiplet centré à 4,88 ppm, d'intensité égale à celle des deux doublets précédents, et attribuables aux protons situés en position  $\beta$ .

Dans ces deux composés, les glissements plus élevés des hydrogènes en  $\beta$  sont en accord avec une structure  $\beta$ -chlorée, qui interviendrait sous ses deux formes érythro et thréo :



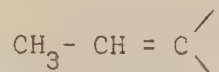
On constate en effet que chez le composé 22b, le glissement de l'hydrogène en position  $\alpha$  (3,90 ppm) est moins élevé que chez le composé 22b'. (4,17 ppm). De plus, la constante de couplage vicinal  $y$  est plus importante (22b : 3,0 Hz; 22b' : 1,5 Hz). Ces remarques permettent l'attribution des structures érythro et thréo respectivement aux sulfones (22b) et (22b').

Par ailleurs, il est à remarquer que les pourcentages de ces deux formes (érythro : 65 %, thréo : 35 %) sont proches de ceux des isomères de l'éthylénique de départ. (trans : 68 %, cis : 32 %). Il apparait donc que l'addition du chlorure de méthane sulfényle à la méthylpropénylsulfone soit aussi stéréospécifique que celles offertes par les esters et les nitriles

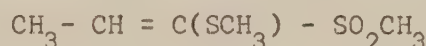


crotoniques cis et trans.

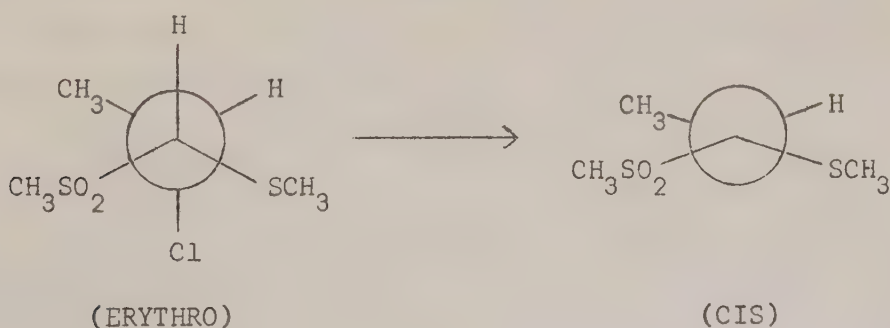
Afin de confirmer la structure  $\beta$ -chlorée du produit brut, nous avons été amené à le soumettre à l'action de la triéthylamine. L'opération conduit à un mélange de deux produits éthyléniques. Dans leur spectre de R.M.N, la présence, en particulier, de deux doublets (2,14 et 2,21 ppm) et de deux quadruplets (7,37 et 6,70 ppm) de constantes de couplage 6,8 et 7,4 Hz caractérisent la structure hydrocarbonée :



La présence, en outre, de singulets correspondant aux fonctions  $\text{SCH}_3$  (2,40 ppm) et  $\text{SO}_2\text{CH}_3$  (2,97 et 3,02 ppm) permet de conclure à la formation des deux isomères trans et cis de 1 $\alpha$ -méthylthiopropénylméthylsulfone:

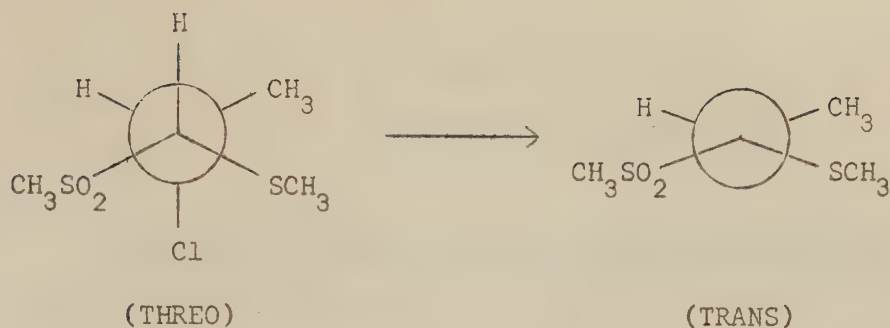


Des travaux antérieurs (42) mentionnent que le proton éthylénique de 1 $\alpha$ -éthylthiocrotonate d'éthyle possède un glissement plus élevé (7,17 ppm) dans la forme trans que dans la forme cis (6,24 ppm). Ces résultats sont comparables à ceux publiés par PAASIVIRTA (66) qui relève, chez les nitriles  $\alpha$ -bromocrotoniques, un déplacement de l'hydrogène éthylénique de 6,96 ppm chez la composé trans et de 6,79 chez l'isomère cis. Compte tenu de ces remarques, nous pouvons attribuer les signaux à 7,37 et 6,70 ppm de notre composé respectivement aux structures trans et cis. L'étude de la courbe intégrale indique que ces deux formes interviennent dans les proportions trans / cis = 62 / 38, ce qui peut paraître à priori surprenant. En effet, dans le cas où le départ de chlorure d'hydrogène relèverait d'une trans-élimination stéréospécifique, le dérivé saturé érythro devrait conduire à l'éthylénique cis, et l'isomère thréo à la forme trans.









Dans ce cas, le rapport trans / cis devrait être voisin de celui des deux formes THREO / ERYTHRO soit 35 / 65. Il semble donc que l'élimination ne relève pas d'un processus  $E_2$ . Elle pourrait obéir à un mécanisme  $E_1CB$  assez classique chez les sulfones (67); la réaction doit alors conduire au produit thermodynamiquement le plus stable.

Tous ces résultats sont en faveur d'une structure  $\beta$ -chlorée pour notre sulfone saturée. Nous avons pu constater en outre que ce composé, chauffé à reflux dans le chloroforme en présence de traces d'acide, ne subissait aucune modification. Son homologue obtenu en série acrylique demeurerait, selon MUELLER, également inaltéré lors d'un tel traitement.(62).

Il apparaît ainsi que dans l'action du chlorure de méthane sulfényle sur la méthylpropénysulfone, l'ion épisulfonium intermédiaire de la réaction est attaqué par le nucléophile  $Cl^-$  exclusivement sur la position  $\beta$ , du fait de l'encombrement important du groupement sulfone. Comme l'avait déjà suggéré MUELLER, (62), l'orientation de la réaction d'addition du chlorure de méthane sulfényle sur les oléfines substituées par un groupement attracteur d'électrons est considérablement affectée par la nature de ce groupement.

On pouvait alors se demander si la nature de l'halogénure de sulfényle affectait également l'orientation de la réaction d'addition. Nous avons donc étudié également le comportement des ester et nitrile crotoniques, du chlorure de crotonoyl et de la méthylpropénysulfone vis-à-vis du chlorure de benzène sulfényle.



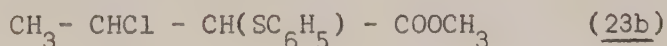
- 3°) INFLUENCE DE LA NATURE DE  
L'HALOGENURE DE SULFENYLE .

-A) Action du chlorure de benzène sulfényle sur le crotonate  
de méthyle trans.

Réalisée à une température de  $-20^{\circ}\text{C}$ , en présence d'une petite quantité de carbonate de calcium, l'addition conduit à un mélange de deux composés, l'un étant fortement prépondérant (84 %). Le spectre de R.M.N. effectué sur le produit brut de la réaction se caractérise par la présence de deux doublets centrés respectivement à 1,37 et 1,67 ppm, ce dernier étant de faible importance. Outre un singulet à 3,59 ppm attribuable au groupement  $\text{COOCH}_3$  et un massif à 7,10 - 7,70 ppm dû au groupement  $\text{SC}_6\text{H}_5$ , on relève un doublet à 4,09 ppm et un double quadruplet à 3,59 ppm caractérisant les protons tertiaires. Les valeurs de ces glissements indiquent que le produit principal possède une structure  $\alpha$ -chlorée :



Le second composé, constituant 16 % du produit brut, a pu être enrichi jusqu'à 73 % par chauffage à reflux dans le chloroforme, et par simple distillation; (il intervient alors à 89 % dans le mélange). Dans son spectre, on note la présence d'un doublet à 1,67 ppm dû au groupement  $\text{CH}_3$ , un singulet à 3,63 ppm que nous attribuons à la fonction ester, et un signal à 7,10 - 7,60 ppm correspondant aux protons du noyau aromatique. Les hydrogènes tertiaires donnent lieu à un doublet centré à 3,63 ppm et un double quadruplet à 4,25 ppm. Ces données permettent d'attribuer à notre second composé une structure  $\beta$ -chlorée.



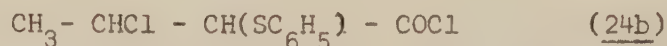
-B) Action du chlorure de benzène sulfényle sur le chlorure  
de crotonyle trans.

Cette opération se traduit par la formation presque exclusive (98 %) du dérivé  $\alpha$ -chloré (24a).





L'étude du spectre de R.M.N. de ce composé montre en effet que le doublet de l'atome d'hydrogène en position  $\alpha$  possède un glissement plus élevé (4,37 ppm) que celui du quadruplet du proton situé en  $\beta$ . (3,65 ppm). Il apparaît également que le chauffage à reflux de ce composé dans le chloroforme en présence d'une trace d'acide sulfurique s'accompagne, comme dans les cas étudiés précédemment, d'une transposition importante conduisant au produit  $\beta$ -chloré.



Dans ce produit, le glissement de l'atome d'hydrogène en  $\alpha$  est de 3,61 ppm alors que celui du proton porté par le carbone  $\beta$  est de 4,18 ppm, ce qui confirme les positions respectives en  $\beta$  et  $\alpha$  de l'atome de chlore et du groupement phénylthio. Cependant, cette isomérisation n'est pas totale, la forme  $\beta$ -chlorée constituant seulement 32 % du mélange résultant de la transposition.

-C) Action du chlorure de benzène sulfényle sur les nitriles crotoniques cis et trans.

Nous avons constaté que dans les conditions opératoires utilisées, le chlorure de benzène sulfényle ne réagissait pas sur les nitriles crotoniques.

-D) Action du chlorure de benzène sulfényle sur la méthylpropénylsulfone.

L'action du chlorure de méthane sulfényle nous a permis d'accéder, au départ de cet éthylénique sous ses deux formes cis et trans, à un mélange des deux formes thréo et érythro de la sulfone saturée, chlorée en position  $\beta$ . Celle du chlorure de benzène sulfényle ne permet pas d'observer de différence essentielle.

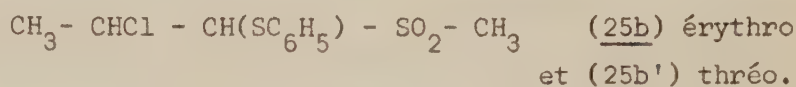
Le spectre effectué sur le produit brut de la réaction montre la présence d'un massif à 7,10 - 7,45 ppm correspondant aux protons aromatiques, de deux doublets d'intensités inégales à 1,75 et 1,70 ppm, caractérisant les groupements méthyles, et deux singulets centrés à 3,07 et 2,87 ppm, attribuables aux groupements  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ . On note en outre la présence de deux doublets à 4,22 et 4,48 ppm dont l'intensité totale correspond à celle d'un multiplet situé à 4,95 ppm. Ces données sont en accord avec la formule





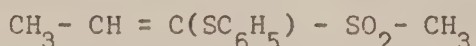
d'un composé chloré en position  $\beta$ , intervenant sous ses deux formes diastéréoisomères (25b) et (25b').

On constate que chez le composé (25b), le glissement de l'hydrogène en position  $\alpha$  (4,22 ppm) est moins élevé que chez le composé (25b') (4,48 ppm). De plus, la constante de couplage vicinal y est plus importante (25b : 3,0 Hz; 25b' : 1,5 Hz). Ces remarques permettent donc d'attribuer au composé (25b) la structure érythro, et la forme thréo à la sulfone (25b').



Ces deux formes interviennent dans les proportions érythro / thréo = 65/35.

La position en  $\beta$  de l'atome de chlore a pu être confirmée en soumettant notre produit à l'action de la triéthylamine. L'opération permet d'accéder à un composé dont le spectre de R.M.N. présente un signal à 7,23 ppm, d'intensité 5, correspondant au groupement  $\text{SC}_6\text{H}_5$ , un singulet d'intensité 3 à 2,80 ppm, attribuable au groupement  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ; un doublet à 2,02 ppm et un quadruplet de même constante de couplage (6,9 Hz) s'accordent avec la formule d'une phénylthio-1 propényl méthyl sulfone:



Ce composé se présente exclusivement sous la forme trans. Seuls, un faible doublet (1,85 ppm) et quelques traces d'un multiplet situé vers 6,60 ppm indiquent la présence d'une petite quantité de l'isomère cis.

Ces résultats sont donc en accord avec la position en  $\beta$  de l'atome de chlore dans les composés (25b) et (25b').

Nous avons constaté en outre que la composition du produit réactionnel brut n'était pas affectée par chauffage dans le chloroforme en présence d'une trace d'acide.



En conclusion, il apparait que l'action du chlorure de benzène sulfényle sur le crotonate de méthyle trans, le chlorure de crotonoyle et la méthylpropénysulfone conduit à des résultats peu différents de ceux observés dans l'action du chlorure de méthane sulfényle.

Dans les cas de l'ester et du chlorure d'acide, l'ion thiiranium intermédiaire de la réaction est attaqué par le nucléophile  $\text{Cl}^\ominus$  préférentiellement sur la position  $\alpha$ . Inversement, dans le cas de la sulfone, l'attaque s'effectue exclusivement sur le carbone  $\beta$ . Ces résultats indiquent donc que l'orientation de la réaction d'addition sur nos éthyléniques n'est pas affectée par la nature de l'halogénure de sulfényle.

Le tableau XV résume les pourcentages des produits obtenus lors de l'addition des chlorures de méthane sulfényle et de benzène sulfényle sur les éthyléniques de structure crotonique.

---

-----





- TABLEAU XV -

*Pourcentages des composés obtenus dans l'addition  
des chlorures de méthane et de benzène sulfényle  
aux dérivés crotoniques.*

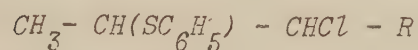


| REACTIFS                          | ETHYLENIQUES                                           | PRODUIT BRUT |     | PRODUIT TRANSPOSE |     |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------|-----|-------------------|-----|
|                                   |                                                        | (a)          | (b) | (a)               | (b) |
| CH <sub>3</sub> SCl               | CH <sub>3</sub> -CH=CH-COCl trans                      | 97           | 3   | 4                 | 96  |
| --                                | CH <sub>3</sub> -CH=CH-COOCH <sub>3</sub>              |              |     |                   |     |
|                                   | trans                                                  | 93           | 7   | 4                 | 96  |
|                                   | cis                                                    | 82           | 18  | 5                 | 95  |
| --                                | CH <sub>3</sub> -CH=CH-CN trans                        | 90           | 10  | 16                | 84  |
|                                   | cis                                                    | 83           | 17  | 9                 | 91  |
| --                                | CH <sub>3</sub> -CH=CH-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |              |     |                   |     |
|                                   | trans et cis                                           | 0            | 100 | 0                 | 100 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCl | CH <sub>3</sub> -CH=CH-COCl trans                      | 98           | 0-2 | 68                | 32  |
| --                                | CH <sub>3</sub> -CH=CH-COOCH <sub>3</sub>              |              |     |                   |     |
|                                   | trans                                                  | 84           | 16  | 27                | 73  |
| --                                | CH <sub>3</sub> -CH=CH-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |              |     |                   |     |
|                                   | trans et cis                                           | 0            | 100 | 0                 | 100 |



- TABLEAU XVI -

*Spectres de R.M.N. des dérivés*



(J en Hz, δ en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz.)

(E = érythro , T = thréo)

| R                  | n°           | CH <sub>3</sub> | CH   | SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | CHCl | R    | J <sub>vic.</sub> |
|--------------------|--------------|-----------------|------|--------------------------------|------|------|-------------------|
| COOCH <sub>3</sub> | <u>23a</u> E | 1,37            | 3,59 | 7,10<br>- 7,70                 | 4,09 | 3,59 | 9,0               |
| COC1               | <u>24a</u> E | 1,39            | 3,65 | 7,10<br>- 7,70                 | 4,37 | --   | 8,0               |

- TABLEAU XVII -

*Spectres de R.M.N. des dérivés*



( J en Hz, δ en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz.)

(E = érythro , T = thréo)

| R                               | n°            | CH <sub>3</sub> | CHCl | CH   | SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | R    | J <sub>vic.</sub> |
|---------------------------------|---------------|-----------------|------|------|--------------------------------|------|-------------------|
| COOCH <sub>3</sub>              | <u>23b</u> E  | 1,67            | 4,25 | 3,63 | 7,10-7,60                      | 3,63 | 10,4              |
| COC1                            | <u>24b</u> E  | 1,67            | 4,18 | 3,61 | 7,10-7,60                      | --   | 10,8              |
| SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | <u>25b</u> E  | 1,75            | 4,95 | 4,22 | 7,10-7,45                      | 3,07 | 3,0               |
| SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | <u>25b'</u> T | 1,70            | 4,95 | 4,48 | 7,10-7,45                      | 2,87 | 1,5               |



- TABLEAU XVIII -

*Addition du chlorure de méthane sulfényle  
sur les chlorures d'acides, esters, nitriles et sulfones  
crotoniques, acryliques et méthacryliques.*

| R                               | CH <sub>3</sub> -CH=CH-R trans |      | CH <sub>2</sub> =CH-R (*) |      | CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-R (*) |      |
|---------------------------------|--------------------------------|------|---------------------------|------|--------------------------------------------|------|
|                                 | α-Cl                           | β-Cl | α-Cl                      | β-Cl | α-Cl                                       | β-Cl |
| COCl                            | 97                             | 3    | 94                        | 6    | 52                                         | 48   |
| COOCH <sub>3</sub>              | 93                             | 7    | 83                        | 17   | 24                                         | 76   |
| CN                              | 90                             | 10   | 51                        | 49   | 0                                          | >98  |
| SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 0                              | 100  | 0                         | >98  | --                                         | --   |

(\*) : Littérature : (61)





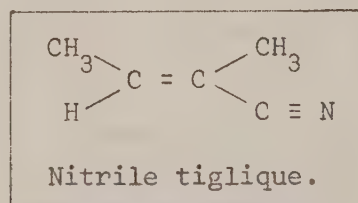
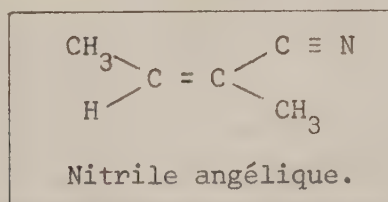
- 4°) INFLUENCE D'UN GROUPE METHYLE  
PORTE PAR LES CARBONES  $\alpha$  OU  $\beta$  SUR  
L'OUVERTURE DE L'ION EPISULFONIUM.

La comparaison de nos résultats avec ceux acquis par MUELLER (61) en série acrylique montre que l'introduction d'un groupe méthyle sur le carbone  $\beta$  du substrat favorise l'attaque du nucléophile sur le carbone  $\alpha$ . (voir tableau XVIII). De ce point de vue, le cas des nitriles est particulièrement significatif; alors que le nitrile acrylique conduit à 49 % de dérivé  $\beta$ -chloré, son homologue supérieur fournit seulement 10 % de produit  $\beta$ -chloré. Inversement, l'introduction d'un groupe méthyle sur le carbone  $\alpha$  rend l'attaque en  $\beta$  préférentielle, voire totale si le substituant attracteur est peu électrophile. (cas du nitrile).

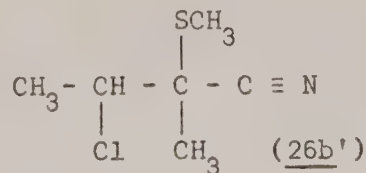
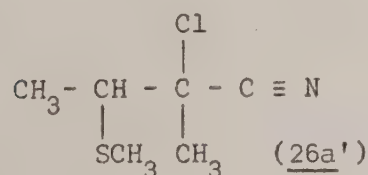
Ces résultats montrent que l'orientation de l'ouverture de l'ion episulfonium est affectée à la fois par des facteurs électroniques - influence du groupe attracteur - et des facteurs stériques - influence d'un groupe méthyle -.

Compte tenu des résultats précédents, l'introduction sur la double liaison de deux groupes méthyles, l'un en  $\alpha$ , l'autre en  $\beta$ , devrait, du point de vue de l'orientation de la réaction, conduire à une situation analogue à celle observée au départ du nitrile acrylique.

Nous avons soumis à l'action du chlorure de méthane sulfényle les nitriles  $\alpha$ -méthylcrotoniques cis et trans.



La saturation, réalisée sur le nitrile angélique dans les conditions décrites précédemment, n'est pas totale. Le spectre de R.M.N. effectué sur le produit brut montre que ce dernier contient encore 35 % de l'éthylénique initial. Deux produits saturés prennent naissance, répondant aux formules suivantes :





Les signaux  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{CH}_3(\alpha)$ ,  $\text{CH}_3(\beta)$  de ce mélange devraient donner lieu, théoriquement à huit transitions. En outre, les quatre transitions théoriques des groupements méthyles du composé de départ sont présentes dans le même domaine. C'est donc en fait un massif complexe que l'on observe entre 1,5 et 2,5 ppm. Seuls les protons tertiaires apparaissent nettement. On note à 3,76 ppm un quadruplet dû à un proton gem-thiométhoxylé (26a') et à 4,14 ppm, un quadruplet caractérisant un proton gem-chloré (26b'). On remarque en outre, à 6,20 ppm, un multiplet dû au proton éthylénique du produit de départ. L'intégrale de ces trois signaux distincts nous a permis de déterminer d'une part la quantité de nitrile inattaqué, d'autre part les pourcentages respectifs des deux isomères saturés.

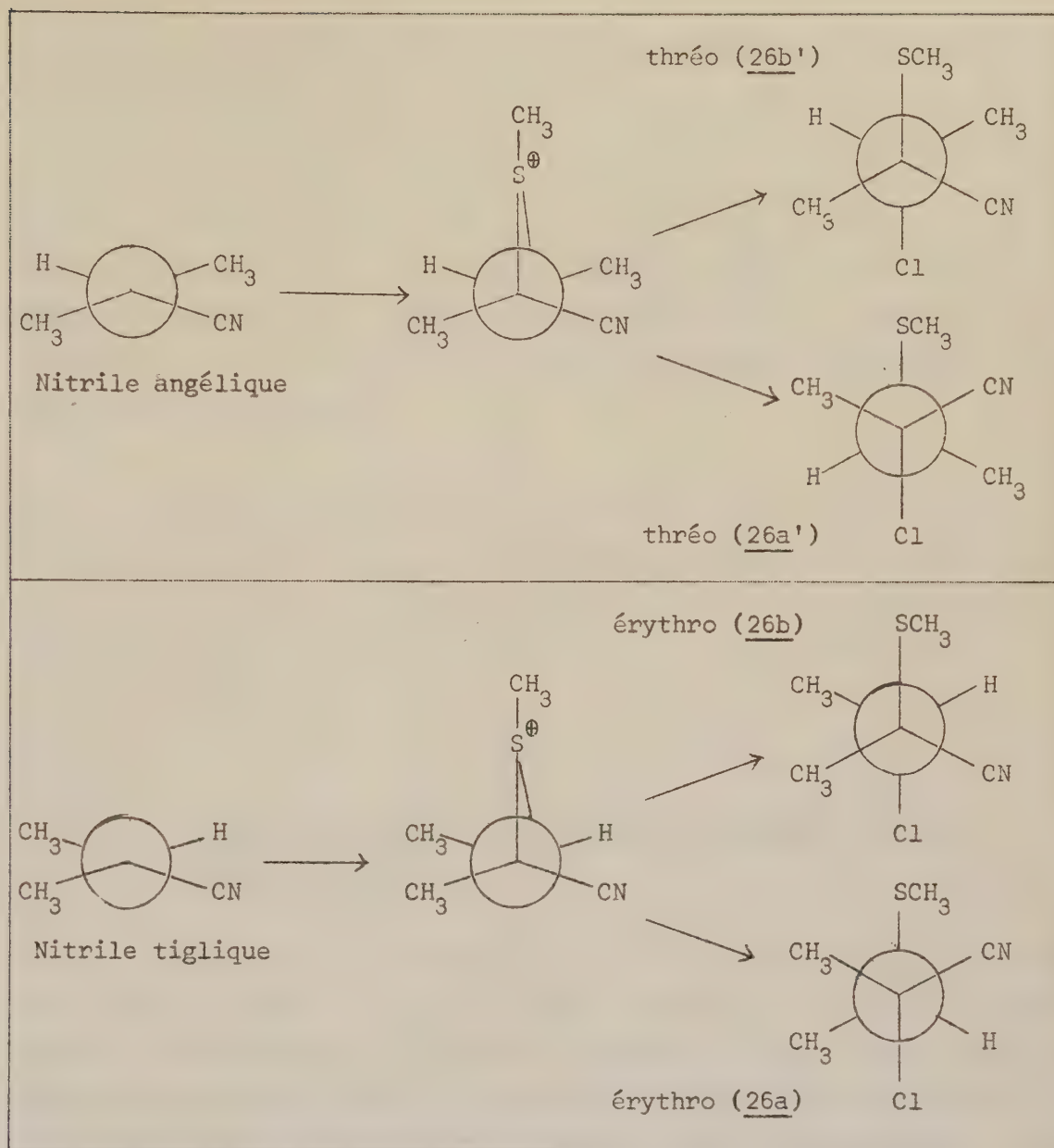
Le chauffage en milieu acide, de même que la distillation, n'altèrent pratiquement pas les proportions des deux dérivés  $\alpha$  et  $\beta$ -chlorés constituant le mélange réactionnel.

|                      | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{SCH}_3)-\text{CCl}-\text{CN} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \text{(26a')} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{C}(\text{SCH}_3)-\text{CN} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \text{(26b')} \end{array}$ |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| - Produit brut :     | 52 %                                                                                                                         | 48 %                                                                                                                         |
| - Produit transposé: | 57 %                                                                                                                         | 43 %                                                                                                                         |
| - Produit distillé : | 49 %                                                                                                                         | 51 %                                                                                                                         |

La saturation du nitrile tiglique par le chlorure de méthane sulfényle dans les conditions indiquées précédemment, n'est pas totale. L'examen en R.M.N. du mélange obtenu en fin d'opération montre la présence de 30 % du composé de départ.

L'addition conduit à la formation de deux dérivés (26a) et (26b) vraisemblablement isomères géométriques des précédents. En effet, le spectre de R.M.N. du produit brut présente, outre un signal complexe situé entre 1,5 et 2,5 ppm (divers groupements méthyles), deux quadruplets centrés à 4,10 et 4,29 ppm respectivement attribuables à des protons gem-thiométhoxylés et gem-chlorés. La position de ces signaux, différente de celle observée au départ du nitrile angélique conduit à penser que les couples (26a) et (26a'), (26b) et (26b') sont des diastéréoisomères; le caractère trans de l'addition du chlorure de méthane sulfényle permet d'attribuer la configuration érythro à (26a) et (26b) et la forme thréo à (26a') et (26b').





Comme dans le cas des produits issus du nitrile angélique, les proportions des deux dérivés  $\alpha$  et  $\beta$ -chlorés obtenus au départ du nitrile tiglique ne varient pratiquement pas par chauffage en milieu acide de même que par distillation.

|                       | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH(SCH}_3\text{)-CCl-CN} \\ \text{(26a)} \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CHCl-C(SCH}_3\text{)-CN} \\ \text{(26b)} \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| - Produit brut :      | 39 %                                                                                                                                           | 61 %                                                                                                                                           |
| - Produit transposé : | 35 %                                                                                                                                           | 65 %                                                                                                                                           |
| - Produit distillé :  | 39 %                                                                                                                                           | 61 %                                                                                                                                           |



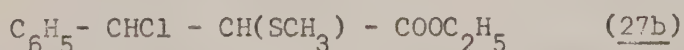
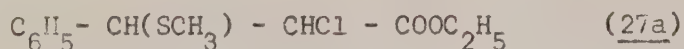


La comparaison des résultats observés dans l'addition du chlorure de méthane sulfényle sur les nitriles acrylique, méthacrylique, crotonique et  $\alpha$ -méthylcrotonique montre que dans le dernier cas, l'orientation de l'addition est essentiellement sous la dépendance du groupe CN, les deux groupes méthyles affectant seulement la vitesse de la réaction, plus lente qu'au départ des nitriles acrylique et méthacrylique. Cette observation montre en outre que la réaction est peu tributaire de l'environnement électronique de la double liaison, ce qui s'accorde avec l'hypothèse d'un ion thiiranium intermédiaire.

Dans le but de préciser le rôle des effets stérique et électronique dans le contrôle de l'ouverture de l'ion épisulfonium, nous avons étudié l'action du chlorure de méthane sulfényle sur le cinnamate d'éthyle, les esters  $\alpha$  et  $\beta$ -chlorocrotoniques, l'ester  $\alpha$ -chloroacrylique et le nitrile vinylacétique.

-A) ACTION DU CHLORURE DE METHANE SULFENYLE SUR LE CINNAMATE D'ETHYLE.

La réaction effectuée dans les conditions précédemment décrites est totale et conduit à un seul dérivé d'addition. Le spectre de R.M.N. du produit brut présente un singulet d'intensité 5 ( $C_6H_5$ ) à 7,35 ppm, un singulet d'intensité 3 ( $SCH_3$ ) à 1,84 ppm, le triplet et le quadruplet d'un groupement éthyle apparaissant à 1,34 et 4,28 ppm. Deux doublets de constantes de couplage égales (11,4 Hz) apparaissent à 3,66 et 5,10 ppm, caractérisant des protons tertiaire<sup>s</sup> gem-thiométhoxylé et gem-chloré. Un tel spectre est en accord avec l'une et l'autre des deux structures suivantes :



Le produit que nous avons obtenu, chauffé à reflux dans le chloroforme en présence d'une trace d'acide, ne se transpose pas, mais se décompose partiellement en régénérant le cinnamate d'éthyle. D'autre part, nos tentatives en vue d'éliminer une molécule d'hydracide au départ du composé brut sont demeurées sans succès. La triéthylamine ne réagit pas, de même qu'une solution froide de soude à 10 %. L'action de la soude, à chaud, permet cependant d'obtenir l'acide cinnamique.



Nous avons pu toutefois constater que l'addition de Michael du méthane thiol sur l' $\alpha$ -chlorocinnamate d'éthyle conduisait à un produit différent de celui obtenu par action du chlorure de méthane sulfényle sur l'ester cinnamique. Dans son spectre de R.M.N, on relève en effet la présence de deux singulets à 7,24 et 1,87 ppm attribuables respectivement aux protons aromatiques et au groupement  $\text{SCH}_3$ . Un triplet à 1,12 ppm et un quadruplet à 4,20 ppm sont en accord avec la présence d'un groupement  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , mais un singulet à 3,75 ppm caractéristique d'un groupement  $\text{COO-CH}_3$  indique que le composé a été partiellement trans-estérifié. Enfin, les protons vicinaux donnent lieu à deux doublets centrés à 4,14 et 4,64 ppm. Ce produit provenant de la saturation du dérivé  $\alpha$ -chlorocinnamique, possède de la structure  $\alpha$ -chlorée (27a).

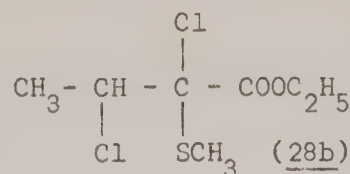
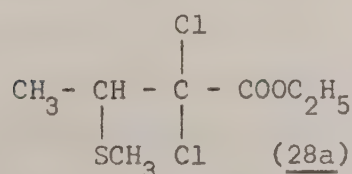
De tels résultats nous ont conduit à attribuer au produit résultant de l'addition du chlorure de méthane sulfényle sur l'ester cinnamique la structure (27b):



En outre, nous avons constaté que le chauffage à reflux dans le chloroforme, de l'ester (27a), fournissait l' $\alpha$ -méthylthio  $\beta$ -chloro  $\beta$ -phényl propanoate d'éthyle (27b), accompagné de quantités importantes de cinnamate d'éthyle.

-B) ACTION DU CHLORURE DE METHANE SULFENYLE SUR  
L' $\alpha$ -CHLOROCROTONATE D'ETHYLE TRANS.

L'opération, conduite dans des conditions analogues à celles décrites précédemment, permet d'observer un manque total de réactivité de l'éthylénique mis en oeuvre. Toutefois, une température plus élevée et un temps de contact beaucoup plus long permettent une saturation partielle; en effet, après avoir abandonné le mélange réactionnel pendant quatre jours à 20°, nous avons pu constater que 17 % du produit de départ ont subi l'action du réactif. L'étude du produit obtenu, réalisée par spectrographie de R.M.N, montre qu'il est constitué d'un mélange de deux esters :





Le spectre du produit brut présente deux quadruplets distincts, chacun d'intensité 1, centrés à 3,54 et 4,71 ppm. A 2,26 et 2,18 ppm, on note la présence de deux singulets d'intensité 3 attribuables à deux méthyles  $\text{SCH}_3$ . A 1,62 et 1,73 ppm, deux doublets d'intensité 3 et de mêmes constantes de couplage que les quadruplets peuvent être associés à deux groupes méthyles. Enfin, à 1,3 et 4,3 ppm, un triplet et un quadruplet dédoublés peuvent être affectés à deux groupements éthyliques.

Un tel spectre interprète parfaitement un mélange des deux esters (28a) et (28b). L'étude des intensités relatives des signaux montre que le mélange contient environ 75 % de (28a) et 25 % de (28b). Ces pourcentages sont modifiés lors de la distillation, qui s'accompagne donc d'une transposition sensible:

(28a) : 46 %      (28b) : 54 %

Les caractéristiques R.M.N. principales des esters (28a) et (28b) sont rassemblées ci-dessous. (\*)

|                                                                                                         |         |         |         |         |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|--|
| (28a) : $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CCl}(\text{SCH}_3) - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ |         |         |         |         |  |
| $\delta$ : 1,73(d)                                                                                      | 4,71(q) | 2,26(s) | 4,30(q) | 1,35(t) |  |
| J :                                                                                                     | 6,5     |         |         | 7,0     |  |
| (28b) : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{SCH}_3) - \text{CCl}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ |         |         |         |         |  |
| $\delta$ : 1,62(d)                                                                                      | 3,54(q) | 2,18(s) | 4,35(q) | 1,38(t) |  |
| J :                                                                                                     | 6,8     |         |         | 7,0     |  |

(\*) J en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz.

s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet.

#### -C) ACTION DU CHLORURE DE METHANE SULFENYLE SUR LE $\beta$ -CHLOROCROTONATE D'ETHYLE TRANS.

Comme dans le cas précédent, nous avons réalisé l'addition à 20° et maintenu les réactifs en contact pendant quatre jours à cette température. 43 % du produit de départ sont alors convertis en un mélange des deux esters saturés (29a) et (29b) qui interviennent dans les proportions respectives de 66 % et 34 %.

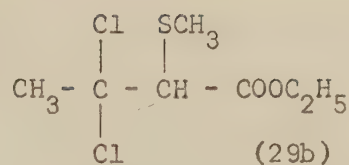
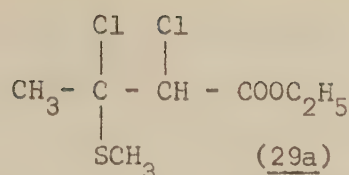
La distillation du mélange brut permet de retrouver ces mêmes constituants avec des pourcentages différents :

(29a) : 42 % ;      (29b) : 58 % .









Le tableau suivant rassemble les caractéristiques des spectres de R.M.N. des esters (29a) et (29b).(\*)

|         |                 |   |                  |   |         |                     |   |     |   |                 |   |                 |
|---------|-----------------|---|------------------|---|---------|---------------------|---|-----|---|-----------------|---|-----------------|
| (29a) : | CH <sub>3</sub> | - | CCl <sub>2</sub> | - | CH      | (SCH <sub>3</sub> ) | - | COO | - | CH <sub>2</sub> | - | CH <sub>3</sub> |
| δ :     | 2,55(s)         |   |                  |   | 2,88(s) | 2,37(s)             |   |     |   | 4,23(q)         |   | 1,32(t)         |
| J :     |                 |   |                  |   |         |                     |   |     |   |                 |   | 7,0             |

|         |                 |   |                        |   |         |         |     |   |                 |         |                 |         |
|---------|-----------------|---|------------------------|---|---------|---------|-----|---|-----------------|---------|-----------------|---------|
| (29b) : | CH <sub>3</sub> | - | CCl(SCH <sub>3</sub> ) | - | CHCl    | -       | COO | - | CH <sub>2</sub> | -       | CH <sub>3</sub> |         |
| δ :     | 2,37(s)         |   |                        |   | 2,37(s) | 3,88(s) |     |   |                 | 4,33(q) |                 | 1,37(t) |
| J :     |                 |   |                        |   |         |         |     |   |                 |         |                 | 7,1     |

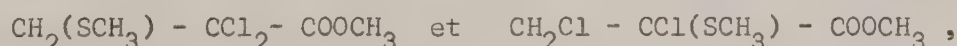
(\*) J en Hz, δ en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz.

s = singulet, t = triplet, q = quadruplet.

#### -D) ACTION DU CHLORURE DE METHANE SULFENYLE SUR L'α-CHLOROACRYLATE DE METHYLE.

Une première addition, réalisée dans les conditions habituelles (basse température, présence d'une petite quantité de carbonate de calcium) nous a restitué quantitativement l'ester initial. Cependant, l'emploi d'une température plus élevée voisine de 20° permet, en 48 heures, de saturer partiellement l'éthylénique.

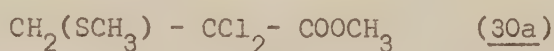
Le spectre de R.M.N. réalisé sur le produit brut, est relativement complexe; il est constitué d'un ensemble de singulets dispersés. Le produit de départ CH<sub>2</sub>=CCl - COOCH<sub>3</sub> y apparait sous forme d'un singulet d'intensité 3 à 3,84 ppm et de deux singulets d'intensité 1 à 5,97 et 6,50 ppm. Les deux dérivés saturés susceptibles de se former,



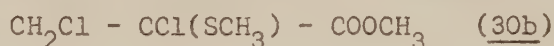
devraient conduire chacun à trois singulets correspondant aux groupements CH<sub>2</sub>, SCH<sub>3</sub> et COOCH<sub>3</sub> dans les rapports d'intensité 2 / 3 / 3 . On observe effectivement dans le spectre: d'une part un ensemble de trois singulets



à 3,47, 3,92, et 2,30 ppm dans les rapports d'intensité 2 / 3 / 3 , d'autre part un ensemble à 4,08, 3,93 et 2,33 ppm dans le même rapport. Les signaux centrés à 3,92 et 3,93 ppm possèdent des glissements compatibles avec ceux de fonctions COOCH<sub>3</sub>. De même, les singulets centrés à 2,30 et 2,33 ppm sont attribuables à des groupements SCH<sub>3</sub>. Les signaux apparaissant à 3,47 et 4,08 ppm peuvent être attribués à des groupements méthyléniques respectivement gem-thiométhoxylé et gem-chloré. Nous avons alors attribué le premier groupe de singulets (3,47 - 3,92 - 2,30 ppm) au composé :



et l'ensemble de singulets (4,08 - 3,93 - 2,33 ppm) à son isomère :

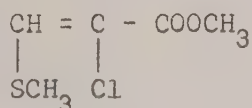


On remarque de plus dans le spectre, la présence de deux singulets à 3,87 et 2,42 ppm dans le même rapport d'intensité 3 / 3, et correspondant à deux groupements COOCH<sub>3</sub> et SCH<sub>3</sub> d'un autre composé. A ces deux groupes correspondent un ensemble de deux singulets à 5,33 et 5,56 ppm, d'intensité totale 1, Ceci laisse supposer que nous sommes en présence d'un composé éthylénique, différent du produit de départ, provenant de l'élimination d'hydracide de l'un des deux esters saturés (30a) ou (30b), et se présentant sous ses deux formes isomères géométriques cis et trans. Ce dernier groupe de signaux correspond donc à l'un des deux esters éthyléniques :



Or, nous avons constaté ultérieurement que par chauffage du mélange réactionnel brut, on obtenait un ester insaturé dont le proton éthylénique apparaissait à 7,37 et 6,45 ppm. Dès lors, il devenait raisonnable d'attribuer les signaux à 5,33 et 5,56 ppm à des protons éthyléniques gem-thiométhoxylés, et les signaux centrés à 7,37 et 6,45 ppm à des protons éthyléniques gem-chlorés.

Ces résultats laissent à penser que l'éthylénique obtenu lors de la saturation de l' $\alpha$ -chloroacrylate de méthyle par le chlorure de méthane sulfényle correspond aux deux isomères cis et trans de l' $\alpha$ -chloro  $\beta$ -méthylthioacrylate de méthyle :





L'étude de l'intégrale du spectre de R.M.N. indique, pour tous ces composés, les pourcentages suivants :

|       |                                                                    |      |
|-------|--------------------------------------------------------------------|------|
|       | $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{COOCH}_3$                        | 19 % |
| (30a) | $\text{CH}_2(\text{SCH}_3) - \text{CCl}_2 - \text{COOCH}_3$        | 33 % |
| (30b) | $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CCl}(\text{SCH}_3) - \text{COOCH}_3$ | 26 % |
|       | $\text{CH}(\text{SCH}_3) = \text{CCl} - \text{COOCH}_3$            | 22 % |

La présence de l'ester éthylénique  $\beta$ -thiométhoxylé s'explique par l'élimination spontanée de chlorure d'hydrogène à partir de l'ester (30a).



Préalablement à toute décomposition, le mélange de produits saturés était donc constitué de :

|         |                                                                    |      |
|---------|--------------------------------------------------------------------|------|
| (30a) : | $\text{CH}_2(\text{SCH}_3) - \text{CCl}_2 - \text{COOCH}_3$        | 68 % |
| (30b) : | $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CCl}(\text{SCH}_3) - \text{COOCH}_3$ | 32 % |

-E) ACTION DU CHLORURE DE METHANE SULFENYLE SUR LE NITRILE VINYLACETIQUE.

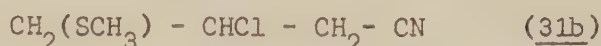
MUELLER et BUTLER (62) avaient abordé le problème posé par les oléfines terminales. Les alkyléthylènes ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}$ ) conduisent régulièrement à des mélanges de composés saturés où prédominent les dérivés chlorés en position terminale. Les rendements de ces derniers sont d'autant plus élevés que l'encombrement du groupement R est plus important. La transposition acidocatalysée de ces mélanges fournit les produits de structures inverses avec des rendements élevés.

| ETHYLENIQUE                            | mélange brut                                                                                                   |                                                                                                                | mélange transposé                                                                                              |                                                                                                                |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                        | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{R} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{SCH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{R} \\   \quad   \\ \text{SCH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{R} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{SCH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{R} \\   \quad   \\ \text{SCH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$ |
| $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Me}$  | 82                                                                                                             | 18                                                                                                             | 12                                                                                                             | 88                                                                                                             |
| $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{iPr}$ | 94                                                                                                             | 6                                                                                                              | 10                                                                                                             | 90                                                                                                             |
| $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{tBu}$ | 95                                                                                                             | 5                                                                                                              | 11                                                                                                             | 89                                                                                                             |





Le nitrile vinylacétique, traité dans les conditions décrites précédemment par le chlorure de méthane sulfényle, permet d'accéder presque exclusivement au dérivé  $\gamma$ -chloré (31a) qu'accompagnent quelques traces (3 %) de l'isomère  $\beta$ -chloré.



Un chauffage prolongé de ce mélange améliore très peu la proportion de ce dernier produit (5 %). Seule la distillation permet de l'enrichir jusqu'à 62 %. Les spectres de R.M.N. réalisés d'une part sur le produit brut de la réaction et d'autre part sur le distillat s'accordent avec les structures proposées (31a) et (31b). Ces spectres sont du type AA'BCC', et présentent des analogies certaines avec ceux réalisés sur les nitriles méthoxylés correspondants (16c) et (15c):

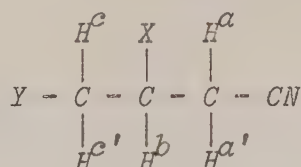


obtenus par action de l'hypochlorite de ter-butyle sur le nitrile vinylacétique.

L'hydrogène tertiaire du nitrile (31a) apparaît à 3,10 ppm, celui de (31b) à 4,42 ppm. Ces glissements sont en accord avec des protons respectivement gem-thiométhoxylé et gem-chloré. Par ailleurs, et comme dans le cas du groupement  $\text{OCH}_3$  des nitriles chlorométhoxylés, on constate que le substituant  $\text{SCH}_3$  possède un glissement moins élevé lorsqu'il est en position terminale que lorsqu'il est porté par le carbone  $\beta$ .

- TABLEAU XIX -

*Spectres de R.M.N. des nitriles saturés :*

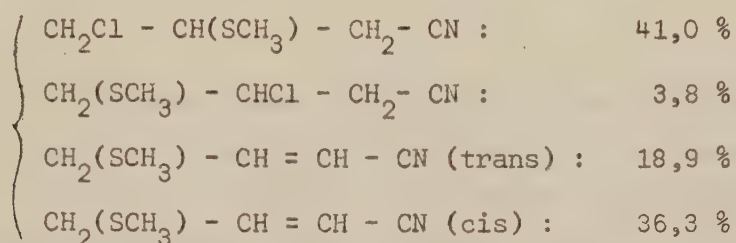


(J en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz.)

| Y              | X              | n°         | $\delta$                     |      |                              |                       | J                   |                                |                                |                     |
|----------------|----------------|------------|------------------------------|------|------------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|
|                |                |            | $\sqrt{\text{c} \text{ c}'}$ | b    | $\sqrt{\text{a} \text{ a}'}$ | $\sqrt{\text{SCH}_3}$ | $\sqrt{\text{cc}'}$ | $\sqrt{\text{bc} \text{ bc}'}$ | $\sqrt{\text{ab} \text{ a'b}}$ | $\sqrt{\text{aa'}}$ |
| Cl             | $\text{SCH}_3$ | <u>31a</u> | 3,92<br>3,59                 | 3,10 | 2,61<br>2,76                 | 2,25                  | 11,0                | 4,2<br>7,0                     | 9,0<br>3,8                     | 13,4                |
| $\text{SCH}_3$ | Cl             | <u>31b</u> | 3,07<br>2,81                 | 4,42 | 2,84<br>3,17                 | 2,20                  | 14,2                | 5,6<br>8,2                     | 5,8<br>4,8                     | 13,3                |



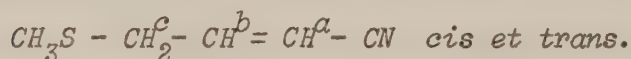
Le mélange des deux nitriles  $\beta$ -chloré (62 %) et  $\gamma$ -chloré (38 %) obtenu par distillation du produit brut, a été soumis à l'action de la triéthylamine. Le spectre de R.M.N. réalisé sur la phase obtenue, atteste la présence de quatre composés :



Les caractéristiques de R.M.N. des deux nitriles éthyléniques sont rassemblés dans le tableau XX.

- TABLEAU XX -

*Spectres de R.M.N. des nitriles*

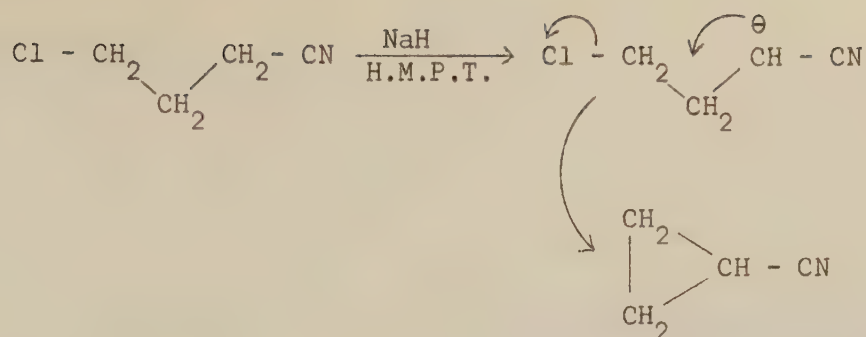


(J en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz.)

|                   | $\delta$ |      |      |                  | J    |     |     |
|-------------------|----------|------|------|------------------|------|-----|-----|
|                   | c        | b    | a    | SCH <sub>3</sub> | ab   | bc  | ac  |
| - nitrile cis :   | 3,37     | 6,46 | 5,43 | 2,08             | 10,4 | 7,8 | 0,8 |
| - nitrile trans : | 3,20     | 6,64 | 5,43 | 2,02             | 15,8 | 6,9 | 1,3 |

De tels résultats sont en accord avec les structures (31a) et (31b) pour les produits saturés obtenus par action du chlorure de méthane sulfényle sur le nitrile vinylacétique. L'action sélective de la base ne permet, dans le cas étudié, qu'une élimination  $\alpha, \beta$ . La littérature (68) mentionne cependant la possibilité d'une élimination  $\alpha, \gamma$ . L'utilisation d'un réactif fortement basique permet, dans certains cas, une élimination cyclisante conduisant à des dérivés du cyclopropane. En particulier, l'action de l'hydruure de sodium en milieu H.M.P.T. permet d'obtenir, au départ du nitrile  $\gamma$ -chlorobutyrique, le cyanocyclopropane. (69).





L'action de ce réactif sur un  $\gamma$ -halogéno  $\beta$ -méthylthiobutyronitrile devrait alors conduire au cyanométhylthiocyclopropane qui ne semble pas avoir été décrit. L'élimination étant généralement plus aisée chez les dérivés bromés, nous avons tenté, dans un premier temps, de réaliser la synthèse du nitrile :



L'addition du bromure de méthane sulfényle au nitrile vinylacétique conduit presque exclusivement au dérivé  $\gamma$ -bromé (32a) (92 %). La transposition de ce produit conduit à un mélange contenant 61 % du composé isomère (32b). En spectrographie de R.M.N., le glissement du groupement  $\text{SCH}_3$ , plus élevé chez le nitrile (32a) (2,27 ppm) que chez le dérivé (32b) (2,20 ppm) est en accord avec la formule du bromo-4 méthylthio-3 butane nitrile pour le composé (32a), et celle du méthylthio-4 bromo-3 butane nitrile pour son isomère (32b) :



Nous avons alors traité le nitrile brut obtenu par action du bromure de méthane sulfényle sur le nitrile vinylacétique par l'hydrure de sodium. L'étude du produit réactionnel permet de conclure à la présence de deux composés. L'un, en faible quantité (10 à 12 %) constitue le nitrile  $\gamma$ -méthylthiocrotonique cis, provenant vraisemblablement de la déshydrohalogénéation du dérivé (32b).

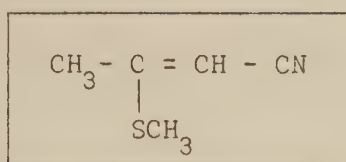
Le spectre de R.M.N. du second composé comporte trois singulets d'intensités 1 / 3 / 3, centrés respectivement à 4,90, 2,34 et 2,26 ppm et attribuables à des groupes  $\text{CH}$ ,  $\text{SCH}_3$  et  $\text{CH}_3$ . L'examen des agrandissements du premier et du troisième signal montre un faible couplage de 0,7 Hz. Une telle valeur, comparable à celle d'un couplage éthylénique 1-3, est compatible avec une structure hydrocarbonée :  $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} -$

Nous avons donc attribué à ce composé la formule du nitrile





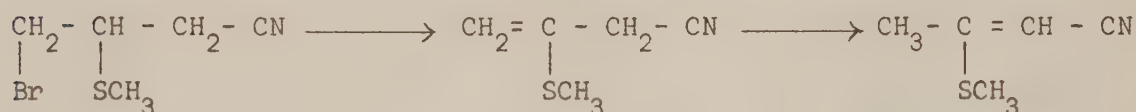
β-méthylthiocrotonique:



L'éthylthio-3 butène-2 nitrile avait été obtenu sous ses deux formes cis et trans, dans notre laboratoire. Dans le spectre de R.M.N. réalisé sur l'isomère cis, le signal du groupement  $\text{CH}_3$  apparaît à 2,25 ppm, et celui du proton éthylénique à 4,89 ppm. Ces deux groupements possèdent une constante de couplage de 0,8 Hz. D'autre part, le dérivé trans présente ces mêmes signaux à des valeurs du glissement de 2,15 et 5,18 ppm avec une constante de 1,4 Hz.

Ces résultats permettent d'attribuer à notre nitrile éthylénique la structure cis.

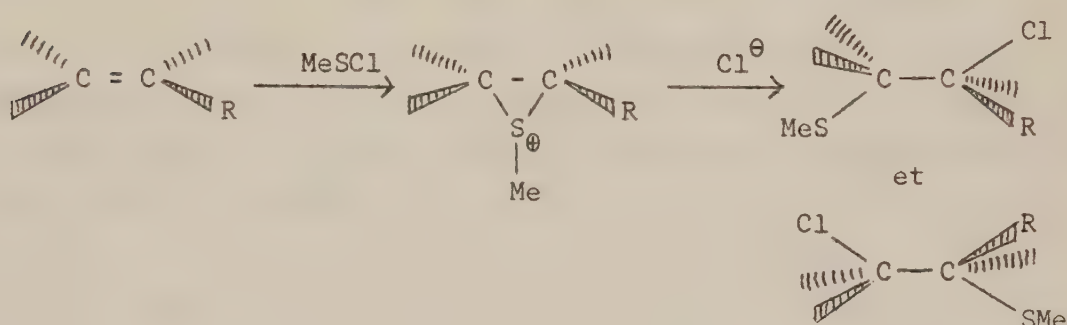
Un tel résultat s'explique par la formation intermédiaire du nitrile<sup>β</sup> méthylthiovinylacétique qui s'isomérise, en milieu basique, en donnant le dérivé crotonique correspondant.





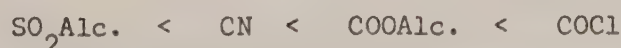
- DISCUSSION -

Les résultats que nous avons obtenus au départ des nitriles et esters crotoniques cis et trans montrent que l'addition du chlorure de méthane sulfényle est trans stéréospécifique. Par ailleurs, les expériences que nous avons réalisées sur les nitriles angélique et tiglique confirment la faible sensibilité de la réaction à l'environnement électronique de la double liaison, donnant à penser qu'aucune charge notable n'apparaît, dans l'état de transition, sur les carbones de la double liaison. Tous ces faits s'accordent avec la formation d'un ion thiiranium dans lequel la charge positive est essentiellement localisée sur le soufre.



-1°) Influence de la nature de R.

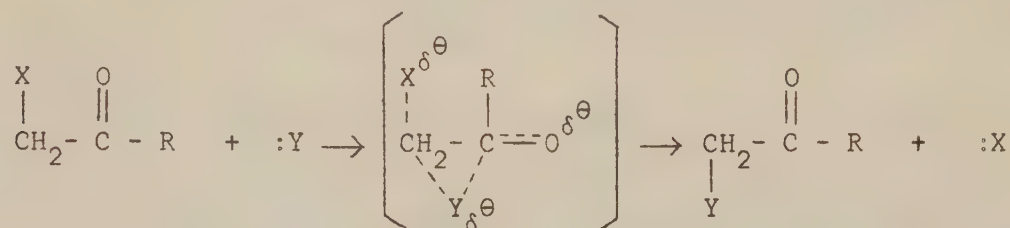
Les résultats obtenus par MUELLER (61) en série acrylique  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ , et par nous mêmes en série crotonique  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$  ( $\text{R} = \text{COCl}, \text{COAlc}, \text{CN}, \text{SO}_2\text{CH}_3$ ) montrent que la facilité avec laquelle se forme le produit  $\alpha$ -halogéné dépend de la nature de R. L'aptitude des groupements R à favoriser la formation du dérivé  $\alpha$ -chloré croît dans le sens :



On remarquera que cet ordre est le même que celui concernant la réactivité de R dans les réactions de solvolysse. Ce classement rappelle par ailleurs celui exprimant la facilité du déplacement de l'halogène chez les dérivés carbonylés  $\alpha$ -halogénés. (61).



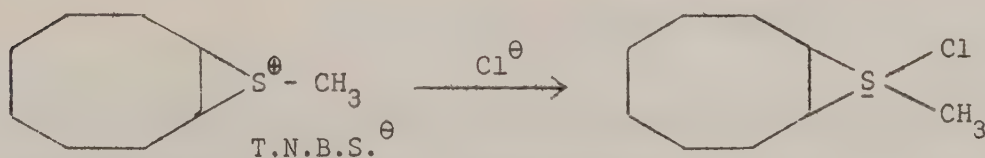
Les différences de réactivité des groupements R dans les réactions de solvolysse et leur rôle dans l'activation de l'halogène chez les dérivés carbonylés  $\alpha$ -halogénés lors des réactions de substitution nucléophile sont expliqués par l'aptitude plus ou moins grande de R à accepter un nucléophile. L'accélération des substitutions nucléophiles chez les dérivés carbonylés  $\alpha$ -halogénés par rapport aux analogues non carbonylés est attribuée à une importante contribution, dans l'état de transition, de structures dans lesquelles le nucléophile entrant est lié à la fois au groupe carbonyle et au carbone en  $\alpha$ . (61).



L'analogie marquée entre l'activation de la position  $\alpha$  des dérivés carbonylés  $\alpha$ -halogénés et l'ouverture préférentielle en  $\alpha$  du cycle de l'ion épisulfonium suggère un état de transition analogue pour les deux réactions, état dans lequel les groupes entrant et sortant sont perpendiculaires au plan du groupe carbonyle:



OWSLEY, HELMKAMP et RETTIG (70) ont montré que l'attaque nucléophile de l'ion cyclooctène S-méthyl épisulfonium faisait intervenir un intermédiaire où le soufre était tétracovalent :

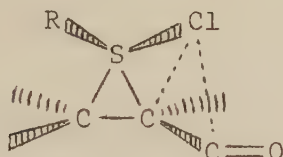


Ce résultat pourrait alors suggérer une attaque directe de l'éthylénique par le nucléophile R - S - Cl avec formation d'un intermédiaire dans





lequel le soufre possède une structure pyramidale.



Dans les réactions d'additions des halogénures de sulfényles, nous pensons qu'un tel intermédiaire doit être rejeté, car il devrait conduire préférentiellement à des dérivés de cis-addition, lesquels n'ont jamais été observés.

Lorsque l'aptitude du groupement fonctionnel R à accepter un nucléophile diminue, la contribution des structures telles que (A) est moins importante et le pourcentage d'attaque en  $\beta$  augmente, la réaction étant de plus en plus sous contrôle stérique. Lorsque R représente un groupe sulfone, il ne peut participer à l'établissement d'une structure du type (A); l'ion  $\text{Cl}^\ominus$  attaque exclusivement sur la position  $\beta$  en raison de l'effet stérique considérable exercé par le groupement sulfone.(72).

Le rôle des facteurs stériques apparaît par ailleurs fort bien lorsqu'on compare les résultats obtenus dans l'action du chlorure de méthane sulfényle sur les dérivés acryliques, méthacryliques et crotoniques. L'introduction d'un méthyle en  $\alpha$  favorise l'attaque de l'ion episulfonium en position  $\beta$  et, inversement, l'introduction d'un méthyle en  $\beta$  favorise l'attaque de l'ion en  $\alpha$ . (voir tableau XVIII).

#### -2°) Influence d'un substituant phényle.

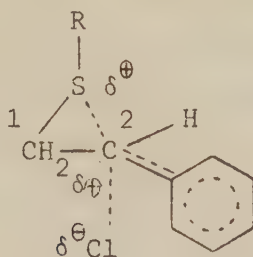
Nous avons vu que l'addition du chlorure de méthane sulfényle au cinnamate d'éthyle conduisait exclusivement au chloro-3 phényl-3 méthylthio-2 propanoate d'éthyle :



Ce résultat est en accord avec les observations de MUELLER (62) concernant la réaction du chlorure de méthane sulfényle avec le styrène et le diphenyl-1,1 éthylène; dans les deux cas, l'halogène se fixe sur le carbone porteur du noyau aromatique et non pas sur le carbone terminal pourtant moins encombré. MUELLER justifie ce résultat par une stabilisation de

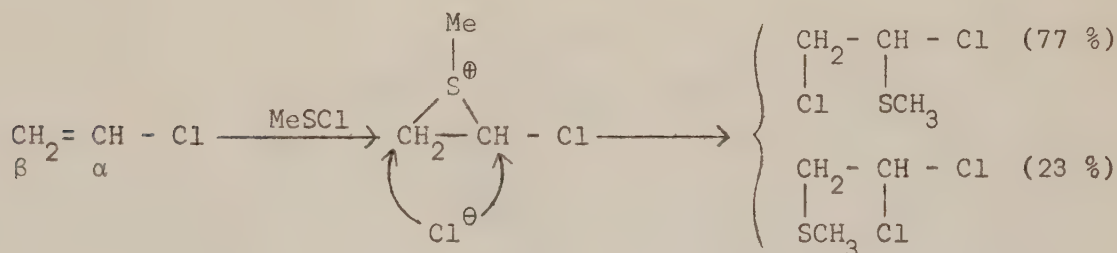


l'état de transition due au recouvrement de l'orbitale p de l'atome de carbone 2 déficient en électrons, par l'orbitale  $\pi$  du cycle aromatique.



### -3°) Substitution par un atome d'halogène.

A notre connaissance, la littérature rapporte un seul cas d'addition d'halogénure de sulfényle à un dérivé halogéné : MUELLER (62) signale que l'addition du chlorure de méthane sulfényle au chlorure de vinyle conduit à 77 % de dichloro-1,2 méthylthio-1 éthane et 23 % de dichloro-1,1 méthylthio-2 éthane.



Ce résultat suggère que le recouvrement de l'orbitale centrale p du carbone  $\alpha$  par l'orbitale p de l'atome de chlore adjacent n'apporte pas une contribution importante à la stabilisation de l'état de transition. Il semble plutôt que le chlore, par son effet inductif, déstabilise le carbone en  $\alpha$ , renforce ainsi la liaison S - C $_{\alpha}$ , favorisant alors l'attaque de Cl $^{\ominus}$  sur le carbone  $\beta$ .

Il convient en outre de remarquer que l'effet stérique du chlore peut également contribuer à rendre préférentielle l'attaque en  $\beta$ .

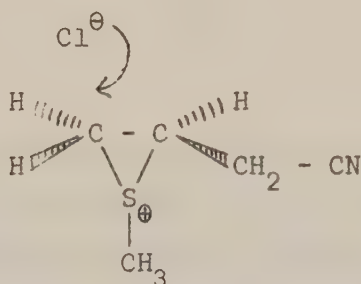
Cette interprétation due à MUELLER n'est pas en contradiction avec les résultats que nous avons personnellement observés, au départ des esters  $\alpha$ -chlorocrotonique et  $\alpha$ -chloroacrylique. Dans les deux cas, on note, par rapport à la réaction effectuée sur le dérivé non halogéné une



augmentation de l'attaque de l'ion  $\text{Cl}^\ominus$  sur le carbone  $\beta$  ; l'attaque en  $\alpha$  est toujours préférentielle en raison de l'influence du groupe carbonyle, mais moins importante que chez le crotonate ou l'acrylate de méthyle.

Dans le cas de l'ion thiiranium formé au départ du  $\beta$ -chloro-crotonate d'éthyle, ce même raisonnement permettrait d'envisager un renforcement de la liaison  $\text{S} - \text{C}_\beta$ , et par suite une contribution plus importante de l'ouverture en  $\alpha$ . En outre, l'effet conjugué de l'influence du groupe carbonyle et de l'effet stérique du chlore en position  $\beta$  devrait favoriser, de même, l'attaque du nucléophile  $\text{Cl}^\ominus$  sur le carbone  $\alpha$ . On note cependant un rendement assez peu élevé (66 %) en dérivé  $\alpha$ -chloré.

Enfin, l'absence de groupement fonctionnel sur les carbones du cycle épisulfonium permet d'expliquer, pour ce dernier, le sens de son ouverture, qui obéit exclusivement à des facteurs d'ordre stérique. Le nitrile vinylacétique conduit à des résultats analogues à ceux observés par MUELLER au départ du propène, de l'isopropyléthylène et du ter-butyléthylène : le nucléophile  $\text{Cl}^\ominus$  attaque l'ion cyclique du côté le moins encombré.





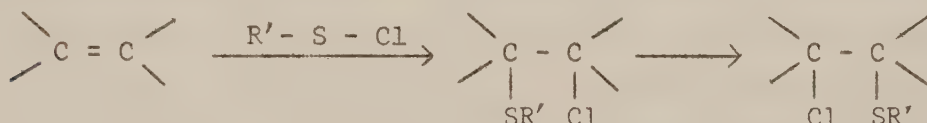


- CHAPITRE V -

REACTION DE TRANSPOSITION.

MECANISME REACTIONNEL.

L'addition des chlorures de sulfényles sur des dérivés éthyléniques permet d'accéder à des dérivés halogénothioalcoylés, dont le caractère le plus particulier réside dans une transposition, au cours de laquelle les groupements RS et Cl échangent leurs positions.



De telles isomérisations avaient été observées par de nombreux auteurs, entre autres par MUELLER (62), qui avait constaté que d'une façon générale, le mélange réactionnel résultant de l'addition du chlorure de méthane sulfényle sur un composé éthylénique, ne pouvait être conservé sans un minimum de précautions. Par exemple, le produit brut relevant de la saturation d'oléfines terminales du type  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}$ ,



devait, pour conserver une composition constante, être maintenu en présence de carbonate de calcium à une température voisine de  $0^\circ$ . En l'absence de carbonate, une lente isomérisation se manifeste et conduit peu à peu à un équilibre dans lequel prédomine la forme thermodynamiquement la plus stable.  $(\text{CH}_2(\text{SCH}_3) - \text{CHCl} - \text{R})$ . A température ambiante, cet équilibre est atteint en six à huit jours, mais la présence de petites quantités d'acide (minéral ou organique) peuvent rendre cette transformation cinq à dix fois plus rapide. D'autre part, l'action conjuguée d'une température de l'ordre de  $60^\circ$ , (obtenue par chauffage à reflux dans le chloroforme) et d'une trace d'acide permet d'obtenir cet équilibre en quelques heures seulement. Nos travaux personnels nous ont conduit aux mêmes constations.



D'autre part, il nous a été donné de constater que cette transposition pouvait être liée à la simple polarité d'un solvant. Les produits issus de la saturation du crotonate de méthyle par le chlorure de méthane sulfényle voient leurs proportions inchangées en présence de solvants peu polaires (hexane, chlorure de méthylène). En revanche, ces pourcentages subissent des modifications beaucoup plus importantes dans un composé polaire (acétonitrile) et à plus forte raison en milieu acétique où se manifeste, en plus, le caractère acide du solvant. (voir tableau XII).

La catalyse acide d'une part, le fait que l'isomérisation soit liée à la nature du solvant d'autre part, sont en accord, pour de telles transpositions, avec un mécanisme ionique.

L'échange des positions des groupements RS et Cl portés par deux carbones voisins caractérise la transformation du dérivé formé sous contrôle cinétique ou stérique en un composé thermodynamiquement plus stable. Il va de soi que la transposition est alors inexistante si ce contrôle favorise lui-même, lors de la saturation, la formation du dérivé le plus stable. C'est le cas, par exemple, des produits formés au départ du styrène, du chlorure de vinyle, de la méthylvinylsulfone ou encore, comme l'indiquent nos résultats, de la méthylpropénysulfone et du cinnamate d'éthyle.

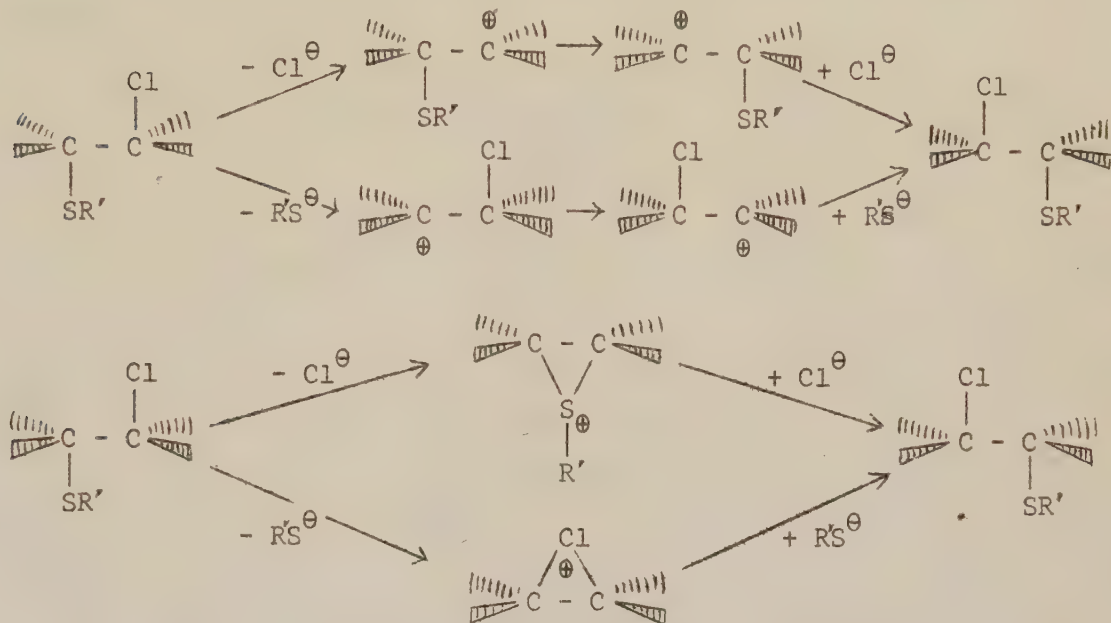
Par ailleurs, il apparaît que les substituants de la double liaison, qui intervenaient au moment de l'ouverture de l'ion épisulfonium dans le contrôle cinétique ou stérique, ne semblent plus jouer de rôle important dans la réaction d'échange. En effet, les transpositions observées s'appliquent aussi bien à des composés saturés issus d'oléfines (propène, isopropyléthylène ou ter-butyléthylène) qu'à ceux obtenus au départ d'éthyléniques activés du type  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$  ou  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{Y}$  avec  $\text{Y} = \text{COCl}, \text{COOR}, \text{CN}$ .

Un autre critère, que nous avons observé personnellement, réside dans la stéréospécificité de la transposition. Lors de l'étude de la saturation par le chlorure de méthane sulfényle des couples d'isomères cis et trans du crotonate de méthyle et du nitrile crotonique, nous avons constaté que chaque diastéréoisomère  $\alpha$ -chloré se transposait en un substrat de même géométrie. Un dérivé  $\alpha$ -chloro  $\beta$ -thiométhoxylé érythro conduit à un composé  $\beta$ -chloro  $\alpha$ -thiométhoxylé érythro; de même, un ester ou nitrile thréo fournit exclusivement un produit transposé de structure thréo.

De tels résultats laissent supposer l'existence intermédiaire

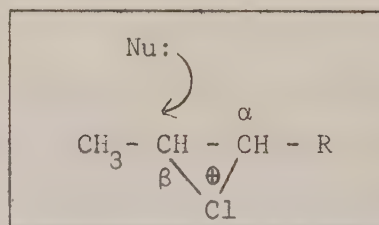


soit d'un ion carbonium peu stable qui subirait l'attaque d'un nucléophile avant que la libre rotation n'intervienne, soit celle plus vraisemblable d'un ion ponté.



On remarque que dans ce dernier cas, l'ion thiiranium ou l'ion chloronium peuvent rendre compte, l'un comme l'autre, de la stéréospécificité observée. Le premier prend naissance, au départ du substrat saturé, par élimination d'un ion chlorure, et le second par départ d'un ion méthane-thiolate.

Cependant, nous avons constaté, lors de la saturation des dérivés crotoniques par l'acide hypochloreux et par l'hypochlorite de ter-butyle, que la charge positive de l'ion chloronium était suffisamment délocalisée pour permettre à l'atome de carbone  $\beta$  de subir l'attaque du nucléophile. En conséquence, l'ion halonium ponté apparaît inapte à justifier l'orientation prise par le groupe RS lors de la transposition.



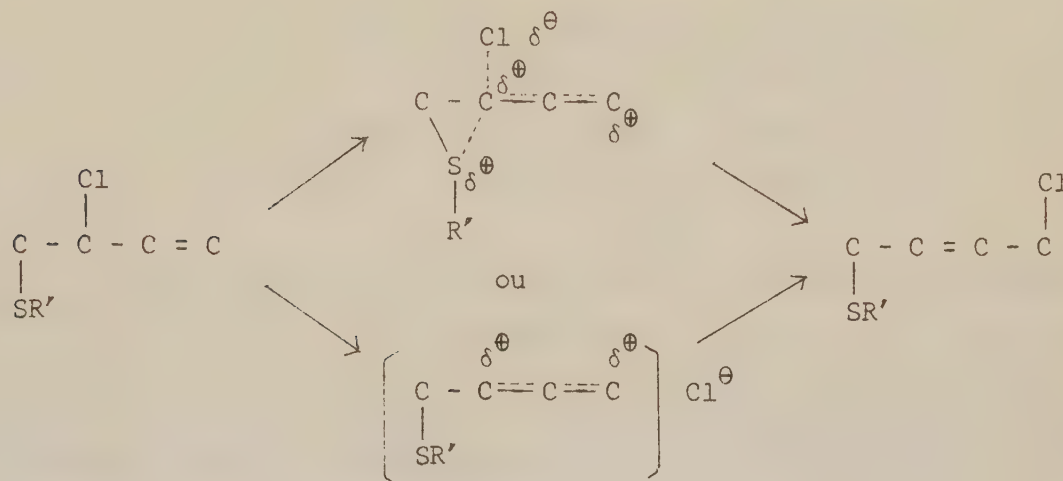
Les résultats des travaux réalisés par KRESZE et KOSBAHN (64) sur la saturation par le chlorure de p.chlorobenzène sulfényle, du penta-diène-1,3, de l'isoprène et du diméthyl-2,3 butadiène-1,3 montrent que les dérivés relevant d'une addition 1,2 s'isomérisent facilement, en milieu polaire, en dérivés 1,4 thermodynamiquement plus stables. L'action, sur ces mêmes composés éthyléniques des chlorures de méthane et de benzène



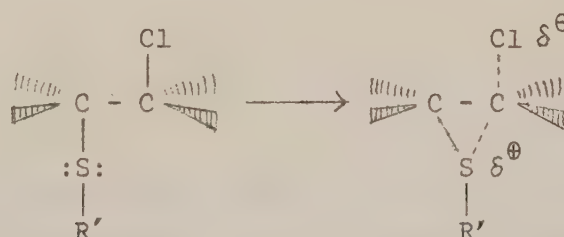




sulfényle conduit également, selon MUELLER (70), à des produits d'addition 1,2 dont la transposition thermique et acidocatalysée fournit des dérivés 1,4, et l'auteur propose, pour expliquer cette isomérisation, l'intervention d'un ion épisulfonium identique à celui invoqué lors de la saturation :



La formation éventuelle d'un ion épisulfonium, dans le cadre de la réaction de transposition, n'est pas en contradiction avec les résultats que nous avons observés. En effet, un tel intermédiaire doit se former d'autant plus facilement que le milieu est plus polaire :

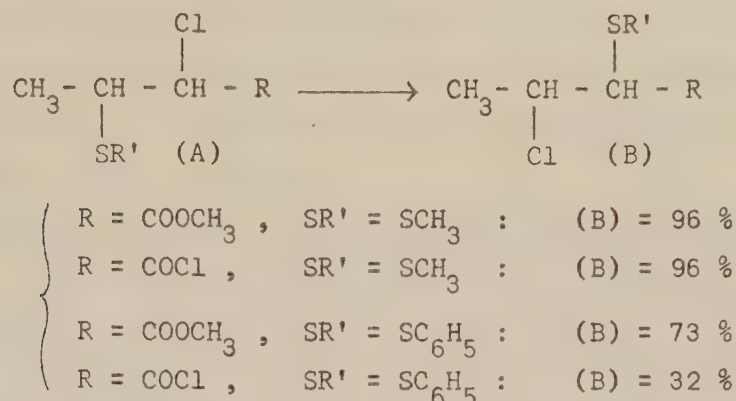


Par ailleurs, les doublets électroniques libres portés par l'atome de soufre dans le dérivé saturé peuvent apporter une contribution plus ou moins importante à l'élaboration de l'intermédiaire cyclique.

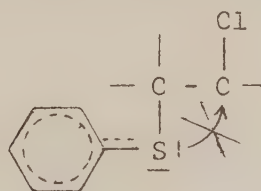
Or, l'aptitude de l'atome de soufre à fournir des électrons devrait varier, en principe, avec la nature du groupement R', lequel peut être plus ou moins électroattracteur. Pour notre part, nous avons constaté que les dérivés saturés obtenus par action du chlorure de méthane sulfényle sur des composés du type  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}$  (avec  $\text{R} = \text{COOCH}_3$ ,  $\text{COCl}$ ) se transposaient presque quantitativement, alors que ceux obtenus par addition du chlorure de benzène sulfényle ne fournissaient dans les mêmes conditions (chauffage à reflux dans le chloroforme en présence d'acide),



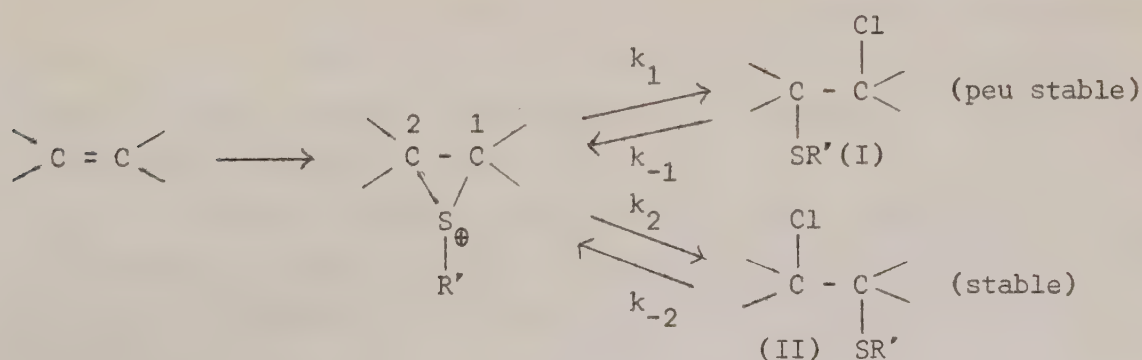
qu'une quantité de produit isomérisé beaucoup moins importante :



MUELLER avait constaté également, dans ce domaine, une certaine inertie des phénylthiodérivés issus d'oléfines simples (62), voire une absence totale de transposition chez ceux obtenus au départ de diènes conjugués.(70). L'auteur invoquait, à ce titre, la disponibilité restreinte des doublets libres du soufre portés par le noyau aromatique.(70). Le recouvrement, par l'orbitale  $\pi$  du noyau aromatique, de l'orbitale p de l'atome de soufre, limite l'activité des doublets non partagés de ce dernier et diminue d'autant sa participation à l'élimination de l'ion chlorure.



De tels résultats sont donc en accord avec l'intervention, lors de la réaction de transposition, d'un intermédiaire ponté du type épisulfonium. L'équilibration des deux isomères peut alors se justifier de la façon suivante :



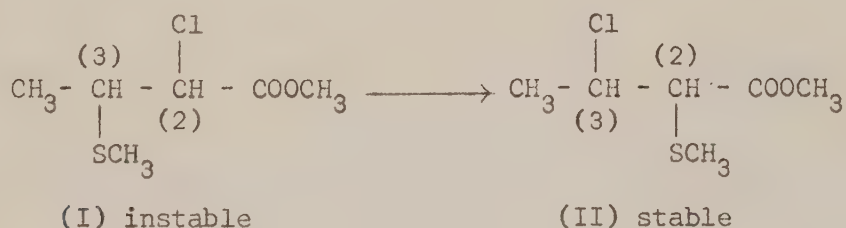


Au cours de la réaction d'addition, la formation prépondérante de l'isomère le moins stable (I) peut s'expliquer si l'on admet que le carbone 1 subit plus rapidement que le carbone 2, l'attaque du nucléophile  $\text{Cl}^\ominus$ . ( $k_1 > k_2$ ). Ceci se justifie, par la présence sur le carbone 1, d'un groupement R électrophile. En conséquence, la distribution du produit saturé brut est cinétiquement contrôlée.

Durant la transposition, un équilibre s'établit grâce à une réaction inverse dans laquelle les groupes RS et Cl échangent leurs positions. L'effet thermique ou un milieu polaire a pour conséquence d'accroître la constante de vitesse  $k_{-1}$ . L'élimination de l'ion chlorure régénère l'intermédiaire episulfonium; cependant, le composé (II) le fait beaucoup moins rapidement ( $k_{-2} < k_{-1}$ ) de telle sorte qu'il s'accumule dans le milieu réactionnel.

La mise en évidence, dans la réaction de transposition, d'un ion thiiranium intermédiaire apporte un élément important dans la comparaison des stabilités des dérivés saturés.

Nous avons pu établir qu'au départ du crotonate de méthyle, l'addition cinétiquement contrôlée du chlorure de méthane sulfényle conduisait à un dérivé instable (I) qui se transposait ultérieurement en un composé thermodynamiquement plus stable (II).



Cette différence de stabilité ne semble pas due à des effets d'ordre stérique, mais plutôt à des facteurs d'ordre électronique.

Dans le composé (I), la présence d'un groupement électroattracteur ( $\text{COOCH}_3$ ) sur le carbone 2 apporte à ce dernier une charge positive partielle suffisante pour contribuer efficacement à la formation de l'ion episulfonium et par suite au départ de l'ion  $\text{Cl}^\ominus$ .

Cet effet inducteur, beaucoup plus réduit sur le carbone 3 du produit isomérisé, n'apporte qu'une participation peu importante à l'élaboration de l'ion cyclique et en conséquence, le dérivé (II) est beaucoup plus stable.

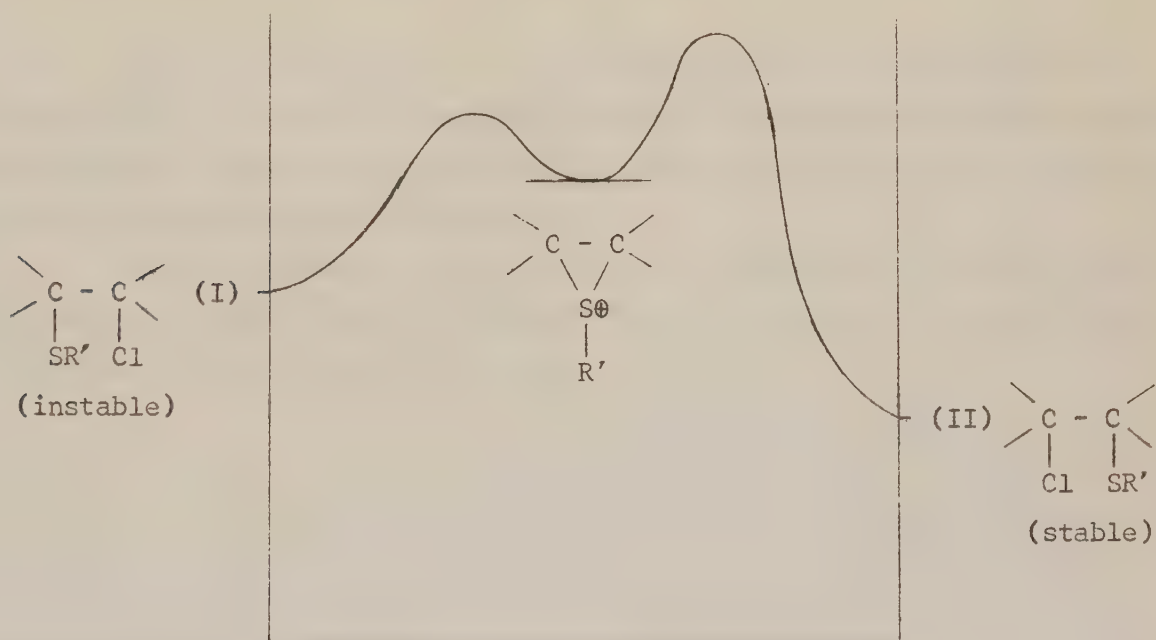




Chez les dérivés (I') et (II') obtenus au départ du nitrile vinyl-acétique, l'effet électroattracteur du groupement  $\text{CH}_2\text{CN}$  est peu important; ainsi que nous l'avons constaté antérieurement. Il semble donc que dans ce cas, la différence de stabilité des produits (I') et (II') repose essentiellement sur des facteurs d'ordre stérique.



La juxtaposition sur le carbone 3 du dérivé (I') de deux groupes volumineux ( $\text{CH}_2\text{CN}$  et  $\text{SCH}_3$ ) confère à ce produit un encombrement plus élevé que celui observé chez le composé (II').

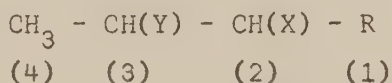




- ANALYSE CONFORMATIONNELLE -

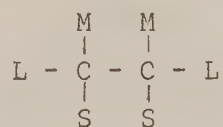
L'action sur les dérivés crotoniques, des acides hypochloreux et hypobromeux, de l'hypochlorite et de l'hypobromite de ter-butyle, et du chlorure de méthane ou de benzène sulfényle conduit à des dérivés saturés, dont nous avons rassemblé les spectres de RMN dans les tableaux IV, V, VI, XIII, XIV, XVI et XVII.

Tous ces composés présentent la structure commune :

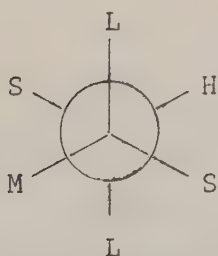


La valeur de la constante de couplage vicinal peut fournir des renseignements sur les conformations préférentielles des molécules organiques. Les nombreux travaux consacrés à cette question ont permis, entre autres, de dégager les constatations suivantes :

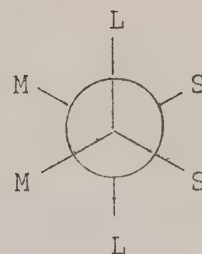
Si nous désignons par L, M et S des substituants dont les encombrements sont respectivement important, moyen et faible (37), les isomères érythro et thréo d'un composé du type :



sont représentés comme suit :



ERYTHRO

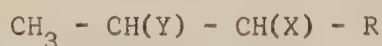


THREO

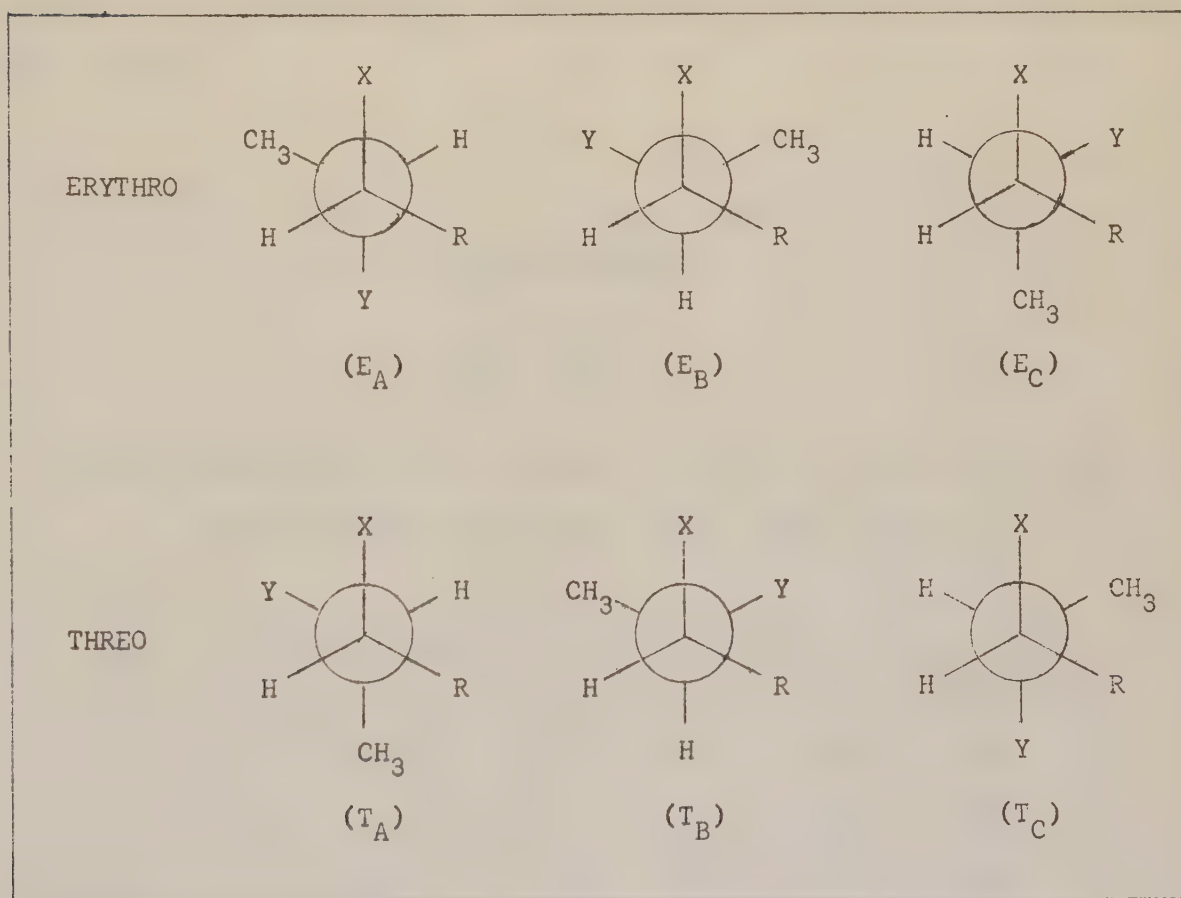


Lorsque les encombrements des groupes L et M sont très différents, les groupes L se placent préférentiellement en trans ; en conséquence, si S représente un hydrogène, la constante de couplage vicinal aura une valeur élevée chez l'isomère érythro (H trans : 10 à 12 Hz) et sera par contre peu importante chez l'isomère thréo (H gauche : 1 à 3 Hz).

D'autre part, pour chaque couple de diastéréoisomères du type :



trois conformères étoilés peuvent être envisagés :



Dans les formes E<sub>A</sub> et T<sub>A</sub>, les hydrogènes sont en position trans, en position gauche dans E<sub>B</sub>, E<sub>C</sub>, T<sub>B</sub> et T<sub>C</sub>.

BOTHNER-BY et NAAR-COLIN (73) ont établi une formule approchée permettant de déterminer les pourcentages en dérivés trans (E<sub>A</sub>, T<sub>A</sub>) et en dérivés gauches (E<sub>B</sub>, E<sub>C</sub>, T<sub>B</sub>, T<sub>C</sub>) pour divers butanes disubstitués en 2,3. En appelant P. E<sub>A</sub> la proportion de dérivé trans, ils proposent la relation :





$$P. E_A = \frac{J - J_G}{J_T - J_G}$$

J représente la constante de couplage vicinal CH-CH,  $J_G$  et  $J_T$  correspondent au couplage entre des protons respectivement gauches et trans. Ils proposent les valeurs  $J_T = 11,5$  Hz et  $J_G = 3,7$  Hz lorsque les substituants sont des groupements méthyle, vinyle, isopropyle, ter-butyle. SHEPPARD et TURNER (74) proposent pour leur part les valeurs  $J_T = 11$  Hz et  $J_G = 1$  Hz dans le cas où les substituants sont des atomes de chlore, de brome, ou des groupements acétoxy. Ces valeurs, appliquées à nos composés, nous ont permis de calculer les pourcentages en rotamères trans ( $E_A$  et  $T_A$ ) et en rotamères gauches ( $E_B+E_C$ ,  $T_B+T_C$ ). Les résultats sont rassemblés dans les tableaux XXII, XXIII, XXIV et XXV.

- 1°) CAS DES NITRILES

- TABLEAU XXIII -

Pourcentages des rotamères érythro ( $E_A, E_B, E_C$ ) et thréo ( $T_A, T_B, T_C$ )  
chez les nitriles saturés :  $CH_3 - CHY - CHX - CN$

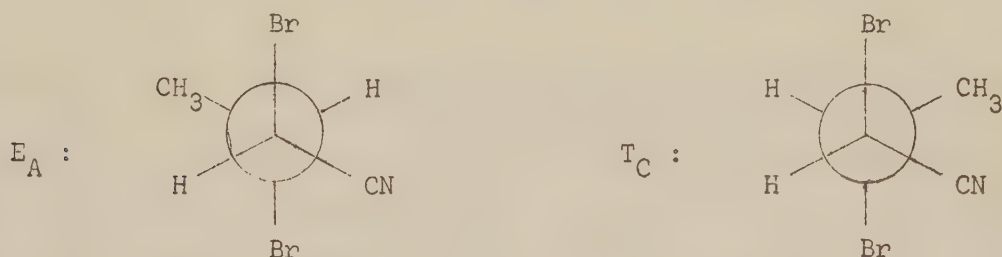
| X  | Y  | n°            | $E_A$ % | $(E_B+E_C)$ % | $T_A$ % | $(T_B+T_C)$ % |
|----|----|---------------|---------|---------------|---------|---------------|
| Cl | OH | <u>3c-3c'</u> | 34      | 66            | 38      | 62            |
| Cl | Cl | <u>4c-4c'</u> | 48      | 52            | 32      | 68            |
| Br | OH | <u>5c-5c'</u> | 35      | 65            | 38      | 62            |
| Br | Cl | <u>6c-6c'</u> | 53      | 47            | 31      | 69            |
| Br | Br | <u>7c-7c'</u> | 66      | 34            | 29      | 71            |

Le tableau XXIII permet les remarques suivantes :

Les valeurs de  $J_{AB}$  relevées chez les deux isomères du dibromo-2,3 butane nitrile (7,6 Hz pour l'isomère érythro et 3,9 Hz pour l'isomère thréo)



montrent que les conformères privilégiés sont ceux pour lesquels les groupes les plus encombrants (Br) sont en position trans ; chez le composé érythro, on relève une proportion élevée du rotamère  $E_A$  (66 %) et, chez la forme thréo, la somme  $T_B + T_C = 71$  % peut vraisemblablement être attribuée à une forte contribution du rotamère  $T_C$ .



Il en est de même chez les nitriles dichlorés et bromochlorés, mais à un degré moins important ; en effet, les différences entre les constantes de couplages des isomères érythro et thréo sont moins élevées que celles des nitriles dibromés. On note un pourcentage de 53 % du rotamère  $E_A$  chez le nitrile bromochloré, et 48 % chez le nitrile dichloré. Ce résultat s'accorde avec le fait que l'encombrement de Cl, moins important que celui de Br, est comparable à celui du groupe méthyle.

Pour les chlorhydrines et bromhydrines 3c et 5c, les valeurs de  $E_A$  (34-35 %) et de  $T_A$  (38 %) suggèrent qu'aucun rotamère n'est réellement prépondérant, ce qui se justifie par l'encombrement voisin des groupes  $CH_3$ , Cl et OH.

## - 2°) CAS DES ESTERS METHYLIQUES (Tableau XXII)

La remarque précédente concernant l'absence de conformation préférentielle peut être également appliquée aux esters dibromés et bromohydroxylés, pour lesquels les proportions des rotamères  $E_A$  et  $T_A$  sont voisines de 40 % ; ce résultat peut être attribué aux effets stériques importants, mais peu différents, exercés par les groupes  $COOCH_3$  et Br (9). En effet, on remarquera en outre que les dibromo-2,3 butanes méso et d.l. dans lesquels l'encombrement de Br est notablement plus important que celui du groupe méthyle, possèdent des constantes de couplage vicinal très différentes :



(méso : 7,8 Hz ; d.l. : 3,1 Hz) (39).

- TABLEAU XXII -

Pourcentages des rotamères érythro ( $E_A, E_B, E_C$ ) et thréo ( $T_A, T_B, T_C$ )

chez les esters saturés :  $CH_3 - CHY - CHX - COOR$

| R        | X  | Y       | n°            | $E_A$ % | $(E_B + E_C)$ % | $T_A$ % | $(T_B + T_C)$ % |
|----------|----|---------|---------------|---------|-----------------|---------|-----------------|
| $C_2H_5$ | Cl | OH      | <u>3b-3b'</u> | 18      | 82              | 1       | 99              |
| "        | Cl | $OCH_3$ | <u>8b-8b'</u> | 68      | 32              | 48      | 52              |
| "        | Br | $OCH_3$ | <u>9b</u>     | 74      | 26              | -       | -               |
| $CH_3$   | Cl | OH      | <u>3a-3a'</u> | 7       | 93              | 36      | 62              |
| "        | Cl | Cl      | <u>4a-4a'</u> | 18      | 82              | 10      | 90              |
| "        | Br | OH      | <u>5a-5a'</u> | 38      | 62              | 38      | 62              |
| "        | Br | Cl      | <u>6a-6a'</u> | 30      | 70              | 22      | 78              |
| "        | Br | Br      | <u>7a-7a'</u> | 38      | 62              | 46      | 54              |
| "        | Cl | $OCH_3$ | <u>8a-8a'</u> | 70      | 30              | 46      | 54              |
| "        | Br | $OCH_3$ | <u>9a-9a'</u> | 74      | 26              | 58      | 42              |

La faible valeur de J (1,7 Hz) relevée chez la chlorhydrine érythro (3a) suggère que le rotamère dont les hydrogènes sont en position gauche ( $E_C$ ) est prépondérant ; une telle configuration peut être stabilisée par l'établissement d'une liaison hydrogène entre l'hydroxyle et le groupement ester.

Chez l'isomère thréo, la disposition gauche pour ces deux derniers groupements, position favorable à l'établissement de la liaison hydrogène, indique que les protons vicinaux sont également gauches. On note cependant une participation non négligeable (38 %) du rotamère  $T_A$ .

Chez les esters dichlorés érythro et thréo, les faibles proportions de rotamères trans ( $E_A = 18$  % ;  $T_A = 10$  %) apparaissent anormales par rapport aux autres composés.





Chez les esters halogénométhoxylés, les constantes de couplages des isomères érythro sont plus élevées que celles des isomères thréo. Pour les produits érythro, la valeur relativement importante de  $J_{AB}$  ( $\approx 8$  Hz) suggère une disposition trans des hydrogènes chez le rotamère prépondérant  $E_A$  ( $\approx 70$  %). Les valeurs moyennes de  $J_{AB}$  notées chez les esters thréo indiquent l'absence d'une conformation nettement privilégiée.

- 3°) CAS DES ACIDES

- TABLEAU XXIV -

Pourcentages des rotamères érythro ( $E_A, E_B, E_C$ ) et thréo ( $T_A, T_B, T_C$ )  
chez les acides saturés :  $CH_3 - CHY - CHX - COOH$

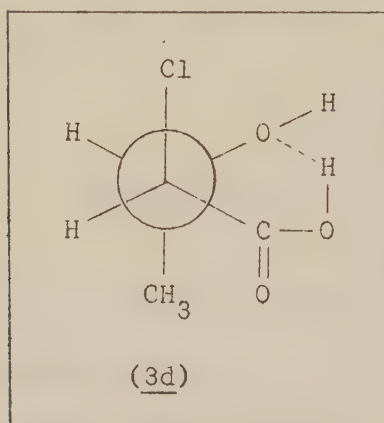
| X  | Y                | n°            | $E_A$ % | $(E_B + E_C)$ % | $T_A$ % | $(T_B + T_C)$ % |
|----|------------------|---------------|---------|-----------------|---------|-----------------|
| Cl | OH               | <u>3d</u>     | 7       | 93              | -       | -               |
| Cl | Cl               | <u>4d</u>     | 17      | 83              | -       | -               |
| Br | OH               | <u>5d</u>     | 24      | 76              | -       | -               |
| Br | Cl               | <u>6d</u>     | 20      | 80              | -       | -               |
| Br | Br               | <u>7d</u>     | 28      | 72              | -       | -               |
| Cl | OCH <sub>3</sub> | <u>8d-8d'</u> | 64      | 36              | 40      | 60              |
| Br | OCH <sub>3</sub> | <u>9d-9d'</u> | 76      | 24              | 55      | 45              |

Ces dernières remarques, concernant la disposition trans des hydrogènes chez les dérivés érythro, peuvent être reconduites pour les acides halogénométhoxylés érythro pour lesquels les pourcentages de la forme  $E_A$  sont voisins de 70 %. Chez les acides thréo, on ne peut envisager de conformation privilégiée.

L'acide chlorohydroxylé 3d présente - comme l'ester méthylque correspondant - une constante de couplage peu élevée (1,7 Hz). Ceci peut se justifier, là encore, par la présence en quantité prépondérante du rotamère



favorable à l'établissement d'une liaison hydrogène,  $E_C$  ( $E_B + E_C = 93\%$ ), rotamère dans lequel les protons vicinaux sont en position gauche.

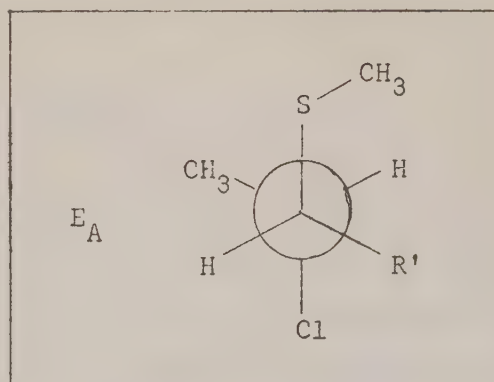


La faible valeur de  $J$  présentée pour l'acide dichloré érythro (2,7 Hz) et par suite la participation peu élevée du rotamère  $E_A$  (17 %), apparaît anormale.

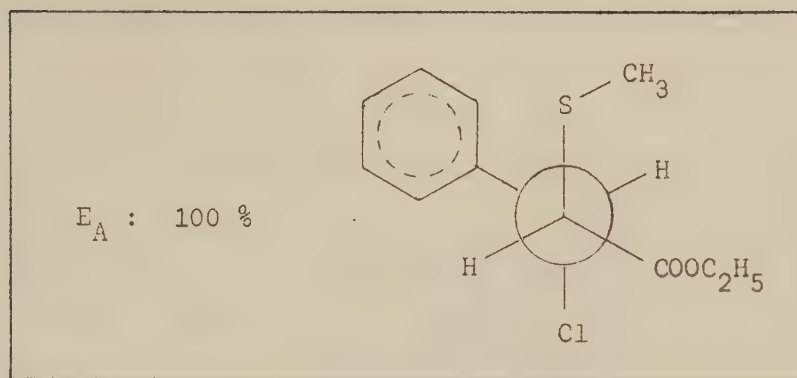
- 4°) CAS DES DERIVES METHYLTHIOHALOGENES (Tableau XXV)

a) Dérivés érythro.

A l'exception de celles relevées chez les sulfones, les constantes de couplages des dérivés chlorés en position  $\beta$  sont élevées et indiquent une très forte population en rotamère  $E_A$  : 60 % chez le nitrile 20b, 94 à 98 % chez les esters et chlorures d'acides 19b, 23b, 21b et 24b. Le cas le plus significatif est présenté par le méthylthio-2 chloro-3 phényl-3 propanoate d'éthyle (27b) où le rotamère  $E_A$  intervient presque exclusivement :







- TABLEAU XXV -

Pourcentages des rotamères érythro ( $E_A, E_B, E_C$ ) et thréo ( $T_A, T_B, T_C$ )

chez les méthyl- et phénylthio dérivés  $R - \underset{\underset{Y}{|}}{CH} - \underset{\underset{X}{|}}{CH} - R'$

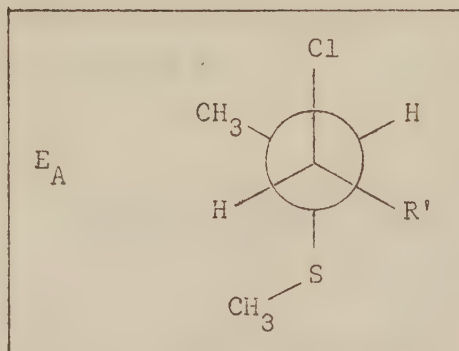
| R'                               | X                              | Y                              | R                             | n°              | $E_A \%$ | $(E_B + E_C) \%$ | $T_A \%$ | $(T_B + T_C) \%$ |
|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------|------------------|----------|------------------|
| COOCH <sub>3</sub>               | Cl                             | SCH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | <u>19a-19a'</u> | 86       | 14               | 46       | 54               |
| "                                | SCH <sub>3</sub>               | Cl                             | "                             | <u>19b-19b'</u> | 98       | 2                | 55       | 45               |
| "                                | Cl                             | SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | "                             | <u>23a</u>      | 80       | 20               | -        | -                |
| "                                | SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | Cl                             | "                             | <u>23b</u>      | 94       | 6                | -        | -                |
| CN                               | Cl                             | SCH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | <u>20a-20a'</u> | 60       | 40               | 30       | 70               |
| "                                | SCH <sub>3</sub>               | Cl                             | "                             | <u>20b-20b'</u> | 60       | 40               | 36       | 64               |
| COC1                             | Cl                             | SCH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | <u>21a</u>      | 80       | 20               | -        | -                |
| "                                | SCH <sub>3</sub>               | Cl                             | "                             | <u>21b</u>      | 98       | 2                | -        | -                |
| "                                | Cl                             | SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | "                             | <u>24a</u>      | 70       | 30               | -        | -                |
| "                                | SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | Cl                             | "                             | <u>24b</u>      | 98       | 2                | -        | -                |
| COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | SCH <sub>3</sub>               | Cl                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | <u>27b</u>      | ~100     | ~0               | -        | -                |
| SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | SCH <sub>3</sub>               | Cl                             | CH <sub>3</sub>               | <u>22b-22b'</u> | 20       | 80               | 5        | 95               |
| "                                | SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | "                              | "                             | <u>25b-25b'</u> | 20       | 80               | 5        | 95               |

Chez les dérivés  $\alpha$ -chlorés, le rotamère  $E_A$  est également favorisé, mais à un degré moins important : 60 % chez le nitrile 20a, 70 à 86 % chez



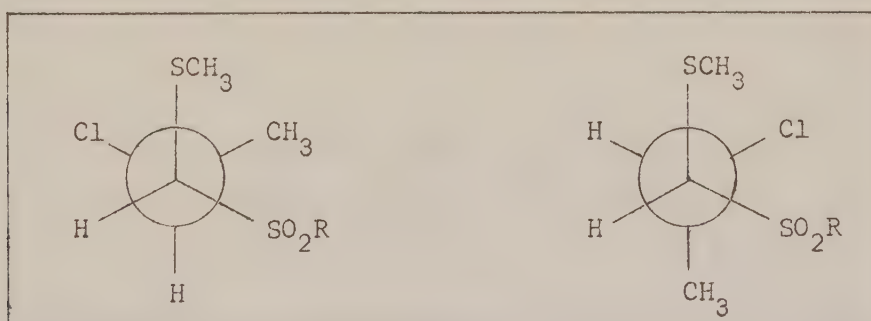


les esters 19a et 23a et les chlorures d'acides 21a et 24a.



Ces remarques peuvent se justifier par l'encombrement important des substituants  $SCH_3$ ,  $SC_6H_5$ ,  $R'$  (avec  $R' = COOCH_3$ ,  $COOC_2H_5$ ) et  $C_6H_5$ , vis à vis de celui de l'atome de chlore ou du groupement méthyle. Dans le cas où  $R'$  est moins volumineux ( $R' = CN$ ), l'effet stérique du substituant  $SCH_3$  devient plus important, ce qui se traduit par une augmentation de la participation des rotamères  $E_B$  et  $E_C$ .

Par contre chez les sulfones 22b et 25b la faible valeur de la constante de couplage vicinal (3,0 Hz) implique une position gauche pour les hydrogènes; les formes  $E_B$  et  $E_C$  sont prépondérantes.

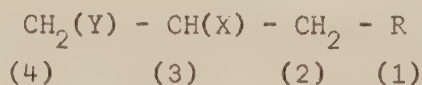


#### b) Dérivés thréo.

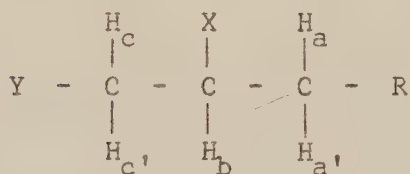
Les valeurs moyennes des constantes de couplage vicinal semblent indiquer qu'aucun des rotamères  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_C$  n'est réellement prépondérant, plus particulièrement chez les nitriles, exception faite pour les sulfones où les formes ( $T_B + T_C$ ) semblent privilégiées (95 %).



Les dérivés saturés que nous avons obtenus par action des acides hypochloreux et hypobromeux, de l'hypochlorite et de l'hypobromite de ter-butyle et des chlorures de sulfényles sur les composés vinylacétiques présentent la structure générale :

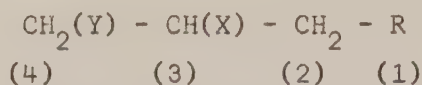


soit



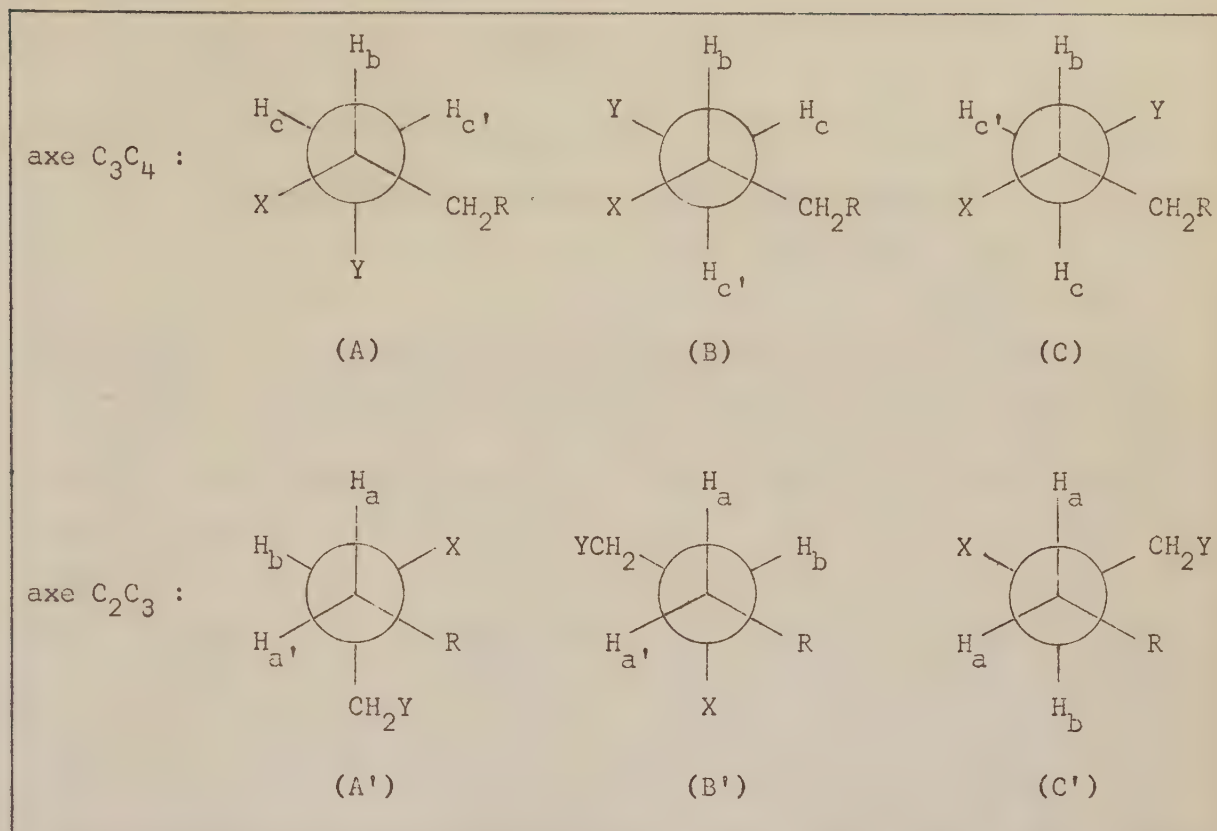
L'étude des spectres de RMN de ces composés (tableaux VIII, IX, X, XIX) a permis de déterminer les valeurs des constantes de couplages  $J_{ba}$ ,  $J_{ba'}$ ,  $J_{bc}$  et  $J_{bc'}$ , entre le proton tertiaire  $H_b$  et les protons méthyléniques  $H_a$ ,  $H_{a'}$ ,  $H_c$  et  $H_{c'}$ . Au départ de ces valeurs, un calcul comparable à celui réalisé précédemment en série crotonique, peut conduire à la mise en évidence des conformations privilégiées des composés saturés.

Dans le cas général, la libre rotation autour des axes  $C_2C_3$  et  $C_3C_4$  de la molécule :



permet d'envisager les rotamères suivants :





Si l'on prend comme constantes de couplages des protons en position gauche  $J_G = 2$  Hz et en position trans  $J_T = 11$  Hz, valeurs généralement admises, nous pouvons calculer les pourcentages approximatifs des rotamères A, B, C et A', B', C' :

$$\begin{cases}
 2A + 2B + 11C = J_{bc} \\
 2A + 11B + 2C = J_{bc'} \\
 A + B + C = 1
 \end{cases}$$

Il est à remarquer cependant que ce système de trois équations à trois inconnues présente une symétrie en B et C, et de ce fait, les pourcentages calculés peuvent être attribués indistinctement aux rotamères B et C.

Par ailleurs, nous avons pu constater qu'une modification, même peu importante, des valeurs de  $J_T$  et  $J_G$  servant de base à ce calcul pouvait conduire à des résultats sensiblement différents. Ces pourcentages, rassemblés dans le tableau XXVI, ne peuvent donc être interprétés en toute rigueur; ils appellent cependant quelques remarques :





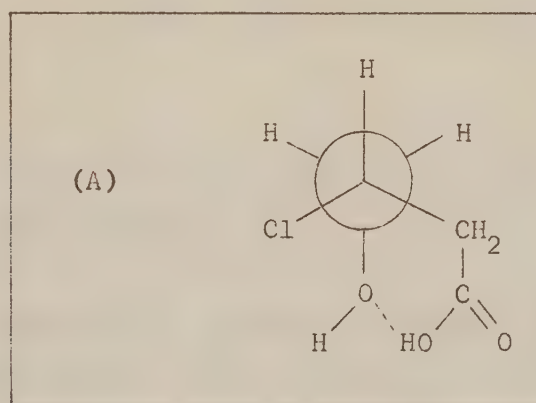




Enfin, on note généralement une faible proportion du rotamère (A) dans lequel les trois substituants X, Y et  $\text{CH}_2\text{R}$  sont en position gauche.

On remarque cependant un pourcentage élevé (41 %) du rotamère (A) dans le cas du méthoxy-3 chloro-4 butanoate de méthyle (16a). Les groupements les plus encombrants ( $\text{OCH}_3$  et  $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ) devraient en principe adopter une position anti, vis à vis du chlore porté par le carbone 4, et favoriser ainsi les formes (B) et (C), ce qui est en désaccord avec le résultat que nous avons obtenu.

On relève également une population élevée du rotamère (A) (43 %) dans le cas de l'acide chloro-3 hydroxy-4 butanoïque (10d). Cette constatation peut se justifier par l'existence possible d'une liaison hydrogène entre les groupements  $\text{COOH}$  et  $\text{OH}$ .



## 2°) Axe $\text{C}_2\text{C}_3$ -

On constate comme précédemment, une contribution assez élevée des rotamères les moins encombrés (B') et (C'), chez lesquels les substituants  $\text{CH}_2\text{Y}$  et R d'une part, R et X d'autre part, sont en position trans. Les valeurs des pourcentages de (A'), (B') et (C') sont assez dissemblables, sauf cependant dans le cas des nitriles. Ceci peut se justifier par le fait que le groupement CN possède un encombrement inférieur à celui de  $\text{COOH}$  ou de  $\text{COOCH}_3$ .

-----



- CHAPITRE VI -

P A R T I E     E X P E R I M E N T A L E

A - I N D I C A T I O N S   G E N E R A L E S

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN IR 7.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été déterminés sur un appareil VARIAN A 60 en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne.

---:---:---:---:---:---:---





B - M A T I E R E S   P R E M I E R E S

R E A C T I F S

a) Acide butène-2 oïque trans, (1d trans).

F = 71-72° (éther de pétrole)

Spectre IR :    -OH, 2700 cm<sup>-1</sup>  
                   >C=O conjugué, 1686 cm<sup>-1</sup>  
                   >C=C< conjugué, 1653 cm<sup>-1</sup>

b) Acide butène-2 oïque cis, (1d cis)-Produit FLUKA A.G.

A un mélange refroidi (0°C) de 1 mole de butanone dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide bromhydrique à 48 %, on ajoute goutte à goutte sous agitation énergique, 2 moles de brome. On décante ensuite la phase organique lourde, sèche sur chlorure de calcium et distille sous vide :

*Dibromo-1,3 butanone* (Rendement : 77 %)

Eb<sub>10</sub> = 76,5-77°                      d<sub>20</sub> = 1,959                      n<sub>20</sub> = 1,526

On ajoute par petites fractions 0,2 mole de dibromo-1,3 butanone à une solution froide (5°C) de 1 mole de bicarbonate de sodium dans 1000 cm<sup>3</sup> d'eau. Le mélange est agité énergiquement pendant 2 heures, puis extrait à l'éther. On acidifie alors la phase aqueuse, à froid, et extrait à nouveau par 6 x 100 cm<sup>3</sup> d'éther. Après séchage sur sulfate de sodium, on évapore le solvant sous vide, en évitant tout chauffage.

L'acide cis ainsi obtenu (3,1 g ; 18 %) doit être utilisé dans les instants qui suivent sa préparation.

c) Butène-2 oate de méthyle trans, (1a trans).

Nous avons obtenu ce composé par estérification de l'acide crotonique trans.

Eb<sub>720</sub> = 116-117°                      d<sub>22</sub> = 0,943                      n<sub>22</sub> = 1,421

Spectre de RMN : Tableau XXI



d) Butène-2 oate de méthyle cis, (1a cis).

L'acide tétrorique, préparé selon les méthodes classiques (15,16), s'estérifie aisément en butyne-2 oate de méthyle.

Un mélange de 10 g de tétrolate de méthyle (0,1 mole), 70 cm<sup>3</sup> d'hexane rectifié et 10 g de catalyseur de Lindlar est agité énergiquement sous atmosphère d'hydrogène. Lorsque l'absorption d'hydrogène cesse (ce que l'on contrôle à l'aide du débitmètre), on filtre la solution et évapore le solvant sous un vide de 50 mm environ, sans chauffage. On distille ensuite le résidu obtenu (crotonate de méthyle cis : 4,6 g ; 46 %).

$$Eb_{50} = 44-45^{\circ}$$

Spectre de RMN : Tableau XXI

La distillation permet également de récupérer une fraction importante de l'ester acétylénique de départ.

e) Butène-2 oate d'éthyle trans, (1b trans).

Ce produit a pu être préparé par estérification de l'acide crotonique, et il présente les caractères suivants :

$$Eb_{730} = 133-135^{\circ} \quad d_{20} = 0,916 \quad n_{20} = 1,425$$

Spectre IR :  $\text{>C=O}$  conjugué, 1718 cm<sup>-1</sup>  
 $\text{>C=C<}$  conjugué, 1644 cm<sup>-1</sup>

Spectre de RMN : Tableau XXI

f) Butène-2 oate d'éthyle cis, (1b cis).

Nous avons pu mener à bien la préparation de ce composé, par hydrogénation catalytique du tétrolate d'éthyle (méthode ci-dessus) :

$$Eb_{53} = 56-57^{\circ}$$

Spectre de RMN : Tableau XXI

g) Butène-2 nitrile trans, (1c trans)-Produit FLUKA A.G.

$$Eb_{730} = 117,5-118,5^{\circ} \quad d_{20} = 0,818 \quad n_{20} = 1,423$$



Spectre IR :  $\text{-CN}$  conjugué,  $2222\text{ cm}^{-1}$   
 $\text{>C=C<}$  conjugué,  $1634\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau XXI.

h) Butène-2 nitrile cis, (1c cis)-Produit FLUKA A.G.

$\text{Eb}_{730} = 104,5-106^\circ$                        $d_{20} = 0,824$                        $n_{20} = 1,424$

Spectre IR :  $\text{-CN}$  conjugué,  $2217\text{ cm}^{-1}$   
 $\text{>C=C<}$  conjugué,  $1626\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau XXI.

i) Chlorure de crotonoyle trans.

A 0,5 mole d'acide crotonique trans recristallisé, on ajoute par petites fractions  $80\text{ cm}^3$  de chlorure de thionyle froid. On laisse revenir à température ambiante, tiédi et chauffe progressivement jusqu'à ce que se termine le dégagement de gaz chlorhydrique. On distille ensuite le chlorure de thionyle en excès, à pression atmosphérique, puis le chlorure de crotonoyle.

$\text{Eb}_{730} = 123-124^\circ$                        $d_{18} = 1,084$                        $n_{18} = 1,460$

Rendement : 80 %

Spectre de RMN : Tableau XXI.

j) Méthylpropénysulfone (cis et trans).

Nous avons pu obtenir ce composé au départ du chlorure d'allyle, par les quatre transformations résumées dans le tableau I (page 9) :

*Sulfure d'allyle et de méthyle.*

On porte à ébullition une solution de 1 mole de méthaneethiolate de sodium dans  $200\text{ cm}^3$  de méthanol. On arrête alors le chauffage et ajoute goutte à goutte en agitant, 1 mole de chlorure d'allyle, de façon à entretenir un léger reflux. On chauffe ensuite à reflux pendant 3 heures, puis laisse refroidir et filtre le précipité de chlorure de sodium. On distille le filtrat et recueille la fraction passant à une température inférieure à  $64^\circ$





(azéotrope méthanol-sulfure). Cette fraction est reprise par 5 volumes d'eau froide ; on décante la phase organique supérieure et la sèche sur chlorure de calcium.

$$Eb_{730} = 91-92^{\circ}$$

Rendement : 40 %

#### *Méthylthio-1 propène.*

A 2 g d'hydruure de sodium (solution minérale) on ajoute 50 cm<sup>3</sup> de diméthylsulfoxyde et tiédit à 60° jusqu'à arrêt du dégagement d'hydrogène. On laisse refroidir et ajoute en une seule fois 18 g de sulfure d'allyle et de méthyle, agite 30 minutes à température ambiante, puis verse sur de la glace. La phase organique supérieure (16,5 g ; 92 %), présente en CPV deux pics distincts de celui du produit de départ, et correspond aux deux isomères cis et trans du méthylthio-1 propène.

#### *Méthylpropénysulfinone.*

On ajoute, à température ambiante, 28 cm<sup>3</sup> de peroxyde d'hydrogène (solution à 30 %) à une solution de 22 g de méthylthio-1 propène dans 100 cm<sup>3</sup> d'éthanol. Après quelques minutes, un échauffement spontané se produit ; on maintient alors le mélange pendant 6 heures sous agitation. On chasse alors le maximum de solvant puis distille sous vide.

$$Eb_{11} = 88-90^{\circ}$$

$$d_{23} = 1,070$$

$$n_{23} = 1,482$$

(20,8 g ; Rdt = 80 %)

#### *Méthylpropénysulfone.*

A 163 cm<sup>3</sup> d'une solution d'hypochlorite de sodium à 5,25 %, on ajoute par petites fractions, 10 g de méthylpropénysulfinone. Le mélange s'échauffe spontanément (60-70°) et se décolore. On abandonne quatre heures sous agitation et extrait à l'éther, puis sèche. On évapore ensuite le solvant, à pression ordinaire puis sous vide poussé. Le résidu (5,3 g ; 44 %) présente deux pics en CPV (isomères cis et trans).

$$Eb_{10,5} = 112-115^{\circ}$$

Spectre de RMN : Tableau XXI.

#### k) Chloro-2 butène-2 oate d'éthyle trans.

On porte au bain-marie sous agitation pendant 5 heures un mélange de 42 g de dichloro-2,3 butanoate d'éthyle et de 70 cm<sup>3</sup> de pyridine. On



ajoute ensuite 200 cm<sup>3</sup> d'eau, décante, extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium, évapore le solvant et distille sous vide.

$Eb_{15} = 68-69^{\circ}$                        $d_{20} = 1,105$                        $n_{20} = 1,452$

Rendement : 70 %

Spectre IR :     $>C=O$ , 1712 cm<sup>-1</sup>  
                   $>C=C<$ , 1635 cm<sup>-1</sup>

Spectre de RMN : Tableau XXI.

1) Chloro-3 butène-2 oate d'éthyle trans.

Nous avons accédé à ce composé par estérification du mélange d'acides cis et trans, lui-même obtenu par action du pentachlorure de phosphore sur l'acétylacétate d'éthyle. La distillation permet d'isoler l'ester trans :

$Eb_{12} = 74-75^{\circ}$                        $d_{18} = 1,108$                        $n_{18} = 1,450$

Spectre de RMN : Tableau XXI.

m) Cinnamate d'éthyle trans, Produit TOUZART et MATIGNON.

$Eb_{12} = 140-142^{\circ}$                        $d_{20} = 1,050$                        $n_{20} = 1,560$

Spectre de RMN :

|       |          |   |      |   |      |   |                    |   |                 |  |           |              |
|-------|----------|---|------|---|------|---|--------------------|---|-----------------|--|-----------|--------------|
|       | $C_6H_5$ | - | CH   | = | CH   | - | COOCH <sub>2</sub> | - | CH <sub>3</sub> |  | $J_{vic}$ | $J_{éthyle}$ |
| δ ppm | 7,35     |   | 7,63 |   | 6,36 |   | 4,21               |   | 1,30            |  | 15,8 Hz   | 7,0 Hz       |

n) Méthyl-2 butène-2 nitriles cis et trans.

Ce produit a pu être préparé par déshydratation de la cyanhydrine de la butanone.

*Méthyl-2 hydroxy-2 butane nitrile.*

A une solution de 1,20 mole de butanone, 50 g de cyanure de sodium et 120 cm<sup>3</sup> d'eau, on ajoute sous refroidissement et agitation énergique 230 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 40 %. On abandonne 2 heures sous agitation à température ambiante puis décante la phase organique supérieure, extrait à l'éther



et sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, on distille sous vide :

$$Eb_{11} = 78-79^{\circ}$$

(77 g ; Rdt = 62 %)

*Méthyl-2 butène-2 nitriles cis et trans.*

A 33 g (0,33 mole) de cyanhydrine, on ajoute par petites fractions 49 cm<sup>3</sup> de chlorure de thionyle, puis chauffe à reflux pendant 2 heures, et distille. Les rectifications permettent d'isoler les nitriles angélique et tiglique, à côté de petites quantités de chloro-2 méthyl-2 butane nitrile.

Nitrile angélique

$$Eb_{716} = 118-120^{\circ}$$

$$d_{19} = 0,820$$

$$n_{19} = 1,419$$

Spectre de RMN :

- multiplet de 1,80 à 2,10 ppm (intensité 6) : 2 groupements CH<sub>3</sub>
- multiplet de 6,0 à 6,50 ppm (intensité 1) : 1 proton éthylénique

Nitrile tiglique

$$Eb_{720} = 132-135^{\circ}$$

$$d_{20} = 0,833$$

$$n_{20} = 0,426$$

Spectre de RMN :

- multiplet de 1,80 à 2,10 ppm (intensité 6) : 2 groupements CH<sub>3</sub>
- multiplet de 6,10 à 6,60 ppm (intensité 1) : 1 proton éthylénique

o) Butène-3 nitrile, (2c).

Dans un réacteur relié à un réfrigérant descendant, on chauffe sous agitation un mélange de 80 g d'alcool allylique, 102 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 95 g de cyanure cuivreux. Le nitrile distille sous forme d'un azéotrope et on recueille le distillat jusqu'à une température de 95°, puis décante, extrait à l'éther, sèche, et évapore le solvant :

$$Eb_{730} = 115-116^{\circ}$$

$$d_{20} = 0,837$$

$$n_{20} = 1,406$$

Rendement : 60 %

Spectre IR : -CN, 2252 cm<sup>-1</sup>  
 >C=C<, 1647 cm<sup>-1</sup>





p) Acide butène-3 oïque, (2d).

Nous avons préparé l'acide vinylacétique par chauffage rapide de 1 mole du nitrile correspondant en présence de 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. La dissolution réciproque a lieu rapidement, et s'accompagne d'une précipitation de chlorure d'ammonium. On reprend par l'eau, décante et extrait à l'éther.

$$Eb_{12} = 65-67^{\circ} \quad d_{16} = 1,009 \quad n_{16} = 1,425$$

Rendement : 71 %

Spectre IR :  $>C=O$ , 1715 cm<sup>-1</sup>  
 $>C=C<$ , 1645 cm<sup>-1</sup>  
 -OH, bande large, 2500 à 3300 cm<sup>-1</sup>

q) Butène-3 oate d'éthyle, (2b).

(Préparé par estérification de l'acide vinylacétique).

$$Eb_{733} = 120-121^{\circ} \quad d_{19} = 0,911 \quad n_{19} = 1,411$$

r) Chloro-2 propénoate de méthyle.

100 g de dichloro-2,3 propionate de méthyle sont traités par 75 g de quinoléine, puis chauffés à 80° pendant 10 minutes. La distillation permet d'isoler l'ester éthylénique :

$$Eb_{70} = 62-63^{\circ} \quad d_{20} = 1,192 \quad n_{20} = 1,441$$

Spectre de RMN : CH<sub>2</sub>=CCl-COOCH<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub> : 5,97 et 6,50 ppm (intensité 1 + 1) ; J<sub>gem</sub> = 1,3 Hz

COOCH<sub>3</sub> : singulet à 3,84 ppm (intensité 3)

Ces composés éthyléniques ont été soumis à l'action de divers réactifs destinés à en assurer la saturation.

Les acides hypochloreux et hypobromeux ne font pas l'objet d'une préparation préalable, puisqu'ils prennent naissance au sein même du milieu réactionnel.



- Hypochlorite de ter-butyle.

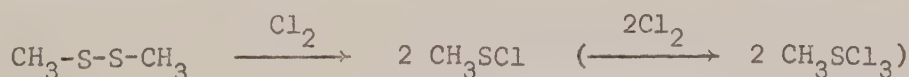
A une solution froide (0 à 5°C) de 80 g d'alcool ter-butylique dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, on ajoute par petites fractions, sous agitation et refroidissement une solution commerciale d'hypochlorite de sodium (1 mole). On décante la phase organique supérieure, la lave avec 30 cm<sup>3</sup> d'une solution de carbonate de sodium à 10 %, puis avec un égal volume d'eau. Après séchage sur chlorure de calcium, on obtient 105 g (90 %) de liquide jaune ambré. Ce réactif est utilisé brut.

- Hypobromite de ter-butyle.

On réalise un mélange de 1 mole d'alcool ter-butylique et 1 mole d'acide acétique. On prépare par ailleurs une solution de 1 mole de bromure de sodium dans 450 cm<sup>3</sup> d'extrait de Javel à 50° chlorométriques. Les deux solutions sont refroidies à 0°, puis mélangées en une seule fois et replongées dans le bain réfrigérant. On transvase alors ce mélange dans une ampoule à décanter froide, laisse reposer 30 minutes, et soutire le réactif rouge sombre qu'on lave rapidement par 5 cm<sup>3</sup> d'eau glacée, puis sèche sur chlorure de calcium.

- Chlorure de méthane sulfényle.

Dans une quantité connue de disulfure de méthyle refroidi à -20°, on laisse barboter un lent courant de chlore gazeux sec, jusqu'à absorption de la quantité théorique que l'on surveille par pesées successives. Le produit liquide orangé ainsi obtenu peut être utilisé brut dans les heures qui suivent sa préparation. Par ailleurs, un excès de chlore est à éviter, une réaction secondaire conduisant à un précipité jaune clair de trichlorure.



De ce fait, nous avons préféré utiliser le mode opératoire suivant :

A une solution de titre connu de chlore dans le tétrachlorure de carbone, on ajoute goutte à goutte sous agitation et fort refroidissement la quantité théorique de disulfure de méthyle. Le début de l'addition est exothermique et correspond à la formation d'une bouillie jaune de trichlorure.



Ensuite, l'addition de disulfure assure la redissolution de ce précipité et conduit au réactif limpide orangé.

Ce réactif, en solution dans le tétrachlorure, est d'une bonne conservation et peut être utilisé tel quel. Nous nous sommes assuré au préalable que le solvant n'apportait pas de modifications sensibles au déroulement des saturations ultérieures.

- Chlorure de benzène sulfényle.

A une solution de titre connu de chlore dans le tétrachlorure de carbone, additionnée de quelques cristaux d'iode, on ajoute goutte à goutte sous agitation et refroidissement la quantité théorique de thiophénol. L'addition s'accompagne d'un dégagement abondant de gaz chlorhydrique. La solution de réactif est utilisée brute.

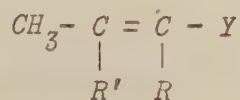
[illegible]





## - TABLEAU XXI -

Spectres de R.M.N. des dérivés :

(J en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au T.M.S. à 60 MHz. Solvant :  $\text{CCl}_4$ )

|                                                                        | $\text{CH}_3^c$ | $\text{CH}^b$ | $\text{CH}^a - \text{Y}$ | $J_{ab}$ | $J_{bc}$ | $J_{ac}$ |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------|--------------------------|----------|----------|----------|
| $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOCH}_3$ trans           | 1,87            | 6,92          | 5,76                     | 15,5     | 6,8      | 1,4      |
| $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOCH}_3$ cis             | 2,01            | 6,30          | 5,71                     | 11,3     | 7,0      | 1,5      |
| $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ trans  | 1,88            | 6,88          | 5,74                     | 15,5     | 6,8      | 1,6      |
| $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ cis    | 2,07            | 6,23          | 5,67                     | 11,4     | 6,9      | 1,5      |
| $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CN}$ trans                | 1,93            | 6,72          | 5,36                     | 16,0     | 6,8      | 1,4      |
| $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CN}$ cis                  | 2,02            | 6,47          | 5,27                     | 10,7     | 6,8      | 1,2      |
| $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{SO}_2\text{CH}_3$ trans   | 2,12            | 6,63          | 6,28                     | 12,8     | 6,0      | -        |
| $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{SO}_2\text{CH}_3$ cis     | 1,96            | 6,65          | 6,25                     | 8,4      | 5,8      | -        |
| $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COCl}$ trans              | 2,02            | 7,22          | 6,07                     | 15,0     | 6,7      | 1,5      |
| $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CCl} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ trans | 1,95            | 7,09          | --                       | --       | 6,9      | -        |
| $\text{CH}_3 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ trans | 2,25            | --            | 5,97                     | --       | -        | 1,2      |



C - A C T I O N   D E S   A C I D E S   H Y P O C H L O R E U X  
E T   H Y P O B R O M E U X

1) Fixation d'acide hypochloreux.

- A un mélange de 1 mole de composé éthylénique, 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 500 cm<sup>3</sup> d'eau, on ajoute goutte à goutte sous agitation et en refroidissant au bain d'eau glacée une quantité d'hypochlorite (solution commerciale) correspondant à 1 mole de NaClO.

A la fin de l'addition, on décante la phase organique, extrait à l'éther et sèche 24 heures sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre. Après évaporation du solvant, on soumet à distillation.

- Afin de favoriser la formation de dérivé dichloré, nous avons, dans d'autres opérations, remplacé les 500 cm<sup>3</sup> d'eau du mélange précédent par 500 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée en LiCl.

- Lorsque nous avons appliqué ces procédés à la saturation des nitriles crotoniques cis et trans, nous avons dû ajouter à la phase aqueuse 15 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 10 %.

2) Fixation d'acide hypobromeux.

Procédé (a) - On envoie goutte à goutte sous agitation et refroidissement, une solution de 1 mole d'hypochlorite dans une émulsion froide constituée de 1 mole d'éthylénique, 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, 500 cm<sup>3</sup> d'eau et 104 g de bromure de sodium anhydre. A la fin de l'addition, on procède au traitement habituel.

Procédé (b) - A une solution froide de 1 mole d'alcène dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 500 cm<sup>3</sup> d'eau, on ajoute, dans les mêmes conditions, un réactif préparé à partir d'une solution commerciale d'hypochlorite (1 mole de NaClO), 104 g de NaBr, et la quantité d'eau minimale pour en assurer la dissolution. Après l'addition, on décante, extrait à l'éther et sèche.

Dans les deux modes opératoires précédents, le remplacement des 500 ml d'eau par des solutions saturées en LiCl (ou NaBr) permet d'accroître



le rendement en dérivé bromochloré (ou dibromé).

Lors du traitement des nitriles crotoniques cis et trans, il est nécessaire d'ajouter au préalable 15 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 10 %.

# I - DESCRIPTION DES PRODUITS FORMES

## (3a) - (±) érythro chloro-2 hydroxy-3 butanoate de méthyle.

Eb<sub>11</sub> = 89-89,5°                      d<sub>22</sub> = 1,225                      n<sub>22</sub> = 1,446

R.M. exp. = 33,13 (calc. = 33,33)

P.M. = 149,5 (th. = 152,5)

|           |                                                |           |         |        |          |         |
|-----------|------------------------------------------------|-----------|---------|--------|----------|---------|
| Analyse : | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>3</sub> | Calc. % : | C 39,35 | H 5,90 | Cl 23,27 | O 31,48 |
|           |                                                | Tr.       | 39,52   | 5,98   | 22,47    | 31,38   |

Spectre IR :    -OH, 3700 à 3100 cm<sup>-1</sup>  
                  >C=O, 1745 cm<sup>-1</sup>

Spectre de RMN : Tableau IV.

## (3a') - (±) thréo chloro-2 hydroxy-3 butanoate de méthyle.

Eb<sub>11</sub> = 87,5-89°                      d<sub>23</sub> = 1,237                      n<sub>23</sub> = 1,448

R.M. exp. = 33,05 (calc. = 33,33)

Spectre IR :    -OH, 3650 à 3100 cm<sup>-1</sup>  
                  >C=O, 1740 cm<sup>-1</sup>

Spectre de RMN : Tableau IV.

## (4a) - (±) érythro dichloro-2,3 butanoate de méthyle.

Eb<sub>11</sub> = 62-63°                      d<sub>22</sub> = 1,234                      n<sub>22</sub> = 1,445

R.M. exp. = 36,86 (calc. = 36,67)

P.M. = 170,5 (th. = 171)





Analyse :  $C_5H_8Cl_2O_2$  Calc. % : C 35,05 H 4,68 Cl 41,53 O 18,72  
Tr. : 35,78 4,97 40,31 18,91

Spectre IR :  $>C=O$ ,  $1754\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV.

(4a') - (±) thréo dichloro-2,3 butanoate de méthyle.

$Eb_{12} = 66-68^\circ$

Spectre IR :  $>C=O$ ,  $1750\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV.

(5a) - (±) érythro bromo-2 hydroxy-3 butanoate de méthyle.

$Eb_{20} = 102-103^\circ$   $d_{21} = 1,529$   $n_{21} = 1,473$

Analyse :  $C_5H_9BrO_3$  Calc. % : C 30,48 H 4,60 Br 40,56 O 24,36  
Tr. : 30,67 4,61 40,36 24,37

Spectre IR :  $-OH$ , 3600 à  $3100\text{ cm}^{-1}$   
 $>C=O$ ,  $1740\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV.

(5a') - (±) thréo bromo-2 hydroxy-3 butanoate de méthyle.

$Eb_{12,5} = 95-96^\circ$

Spectre IR :  $-OH$ , 3600 à  $3100\text{ cm}^{-1}$   
 $>C=O$ ,  $1740\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV.

(6a) - (±) érythro bromo-2 chloro-3 butanoate de méthyle.

$Eb_{12,5} = 78-79^\circ$   $d_{21} = 1,519$   $n_{21} = 1,473$

Analyse :  $C_5H_8BrClO_2$  Calc. % : Br 37,08 Cl 16,45 H 3,74  
Tr. : 36,54 16,05 3,70



Spectre IR :  $\text{>C=O}$ ,  $1755 \text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV.

(6a') - (±) thréo bromo-2 chloro-3 butanoate de méthyle.

$\text{Eb}_{12,5} = 80-82^\circ$

Spectre IR :  $\text{>C=O}$ ,  $1740 \text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV.

(7a) - (±) érythro dibromo-2,3 butanoate de méthyle.

$\text{Eb}_{12,5} = 90-90,5^\circ$        $d_{21} = 1,793$        $n_{21} = 1,503$

|           |                                             |           |         |        |          |         |
|-----------|---------------------------------------------|-----------|---------|--------|----------|---------|
| Analyse : | $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$ | Calc. % : | C 23,10 | H 3,10 | Br 61,49 | O 12,31 |
|           |                                             | Tr. :     | 23,31   | 3,10   | 61,20    | 12,34   |

Spectre IR :  $\text{>C=O}$ ,  $1753 \text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV.

(7a') - (±) thréo dibromo-2,3 butanoate de méthyle.

$\text{Eb}_{12} = 93-95^\circ$

Spectre IR :  $\text{>C=O}$ ,  $1745 \text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV.

(3b) - (±) érythro chloro-2 hydroxy-3 butanoate d'éthyle.

$\text{Eb}_{20,5} = 102-102,5^\circ$        $d_{20} = 1,166$        $n_{20} = 1,444$

R.M. exp. = 37,82 (calc. = 37,94)

P.M. = 165,5 (th. = 166,5)

|           |                                       |           |         |        |          |         |
|-----------|---------------------------------------|-----------|---------|--------|----------|---------|
| Analyse : | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ | Calc. % : | C 43,25 | H 6,60 | Cl 21,32 | O 28,83 |
|           |                                       | Tr. :     | 43,13   | 6,74   | 21,67    | 28,96   |



Spectre IR : -OH, 3500 à 3100  $\text{cm}^{-1}$   
 $\text{>C=O}$ , 1738  $\text{cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV.

(3b') - (±) thréo chloro-2 hydroxy-3 butanoate d'éthyle.

$\text{Eb}_{11} = 99-99,5^\circ$                        $d_{22} = 1,172$                        $n_{22} = 1,445$

R.M. exp. = 37,32 (calc. = 37,94)

P.M. = 166 (th. = 166,5)

|                                                 |           |         |        |          |         |
|-------------------------------------------------|-----------|---------|--------|----------|---------|
| Analyse : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ | Calc. % : | C 43,25 | H 6,60 | Cl 21,32 | O 28,83 |
|                                                 | Tr.       | 43,33   | 6,63   | 20,75    | 28,84   |

Spectre IR : -OH, 3650 à 3100  $\text{cm}^{-1}$   
 $\text{>C=O}$ , 1740  $\text{cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV

(4b) - (±) érythro dichloro-2,3 butanoate d'éthyle.

$\text{Eb}_{20,5} = 81-81,5^\circ$                        $d_{20} = 1,183$                        $n_{20} = 1,445$

R.M. exp. = 41,59 (calc. = 41,29)

P.M. = 183,5 (th. = 185)

Spectre IR :  $\text{>C=O}$ , 1718  $\text{cm}^{-1}$

(5b) - (±) érythro bromo-2 hydroxy-3 butanoate d'éthyle.

$\text{Eb}_{10} = 101,5-102^\circ$                        $d_{20} = 1,428$                        $n_{20} = 1,469$

R.M. exp. = 41,17 (calc. = 40,85)

P.M. = 209,5 (th. = 211)

|                                                 |           |         |          |         |
|-------------------------------------------------|-----------|---------|----------|---------|
| Analyse : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_3$ | Calc. % : | C 34,12 | Br 37,91 | O 22,75 |
|                                                 | Tr.       | 33,97   | 37,32    | 22,77   |

Spectre IR : -OH, bande large vers 3460  $\text{cm}^{-1}$   
 $\text{>C=O}$ , 1724  $\text{cm}^{-1}$





(6b) - (±) érythro bromo-2 chloro-3 butanoate d'éthyle.

$Eb_{9,5} = 80-80,5^{\circ}$                        $d_{21} = 1,420$                        $n_{21} = 1,469$

R.M. exp. = 45,01 (calc. = 44,19)

P.M. = 230,3 (th. = 229,5)

Analyse :  $C_6H_{10}BrClO_2$

Calc. % : C 31,40 H 4,39 Br 34,81 Cl 15,44 O 13,94

Tr : 31,88 4,41 36,76 14,91 14,63

Spectre IR :  $>C=O$ ,  $1744\text{ cm}^{-1}$

(7b) - (±) érythro dibromo-2,3 butanoate d'éthyle.

$Eb_{10} = 99-99,5^{\circ}$                        $d_{20} = 1,671$                        $n_{20} = 1,496$

R.M. exp. = 47,90 (calc. = 47,09)

Analyse :  $C_6H_{10}Br_2O_2$       Calc. % : C 26,27 Br 58,39 O 11,68

Tr. : 26,91 57,33 12,00

Spectre IR :  $>C=O$ ,  $1742\text{ cm}^{-1}$

(3c) - (±) érythro chloro-2 hydroxy-3 butane nitrile.

$Eb_{12,5} = 98-99^{\circ}$                        $d_{19,5} = 1,205$                        $n_{19,5} = 1,459$

Analyse :  $C_4H_6ClNO$       Calc. % : C 40,17 Cl 29,70 N 11,71

Tr. : 40,54 29,44 11,75

Spectre IR : -OH,  $3600\text{ à }3150\text{ cm}^{-1}$   
-CN,  $2252\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau V.

(3c') - (±) thréo chloro-2 hydroxy-3 butane nitrile.

$Eb_{13} = 93,5-94^{\circ}$                        $d_{19,5} = 1,202$                        $n_{19,5} = 1,458$

Analyse :  $C_4H_6ClNO$       Calc. % : N 11,71

Tr. : 11,73



Spectre IR : -OH, 3600 à 3150  $\text{cm}^{-1}$   
 -CN, 2252  $\text{cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau V.

(4c) - (±) érythro dichloro-2,3 butane nitrile.

$\text{Eb}_{10} = 65-65,5^\circ$                        $d_{20,5} = 1,239$                        $n_{20,5} = 1,460$

N % = 10,23 (th. = 10,14)

Spectre IR : -CN, 2252  $\text{cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau V.

(4c') - (±) thréo dichloro-2,3 butane nitrile.

$\text{Eb}_{11} = 65-65,5^\circ$                        $d_{23} = 1,235$                        $n_{23} = 1,458$

N % = 10,19 (th. = 10,14)

Spectre IR : -CN, 2252  $\text{cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau V.

(5c) - (±) érythro bromo-2 hydroxy-3 butane nitrile.

$\text{Eb}_{16} = 117-118^\circ$                        $d_{22} = 1,628$                        $n_{22} = 1,494$

Analyse :  $\text{C}_4\text{H}_6\text{BrNO}$     Calc. % : C 29,29    N 8,54

Tr. : 28,65    8,26

Spectre IR : -OH, 3700 à 3100  $\text{cm}^{-1}$   
 -CN, 2250  $\text{cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau V.

(5c') - (±) thréo bromo-2 hydroxy-3 butane nitrile.

$\text{Eb}_{14} = 113-114^\circ$                        $d_{23} = 1,582$                        $n_{23} = 1,487$

Analyse :  $\text{C}_4\text{H}_6\text{BrNO}$     Calc. % : C 29,29    H 3,69    N 8,54

Tr. : 29,77    3,69    8,45









Analyse :  $C_4H_5Br_2N$  Calc. % : C 21,14 Br 70,48 N 6,17  
Tr. : 21,47 70,29 6,25

Spectre de RMN : Tableau V.

(3d) - Acide (±) érythro chloro-2 hydroxy-3 butanoïque.

F = 81-82°

Analyse :  $C_4H_7ClO_3$  Calc. % : C 34,65 H 5,05 Cl 25,63  
Tr. : 34,59 5,10 25,80

Spectre IR : -OH libre,  $3588\text{ cm}^{-1}$   
-OH lié, 3300 à  $2500\text{ cm}^{-1}$   
>C=O,  $1740\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau VI.

(4d) - Acide (±) érythro dichloro-2,3 butanoïque.

E<sub>b</sub><sub>17,5</sub> = 123-124°

F = 62,5-63°

Analyse :  $C_4H_6Cl_2O_2$  Calc. % : C 30,57 O 20,38 Cl 45,22  
Tr. : 30,47 20,48 45,06

Spectre IR : -OH libre,  $3540\text{ cm}^{-1}$   
-OH lié, 3300 à  $2500\text{ cm}^{-1}$   
>C=O,  $1733\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau VI.

(5d) - Acide (±) érythro bromo-2 hydroxy-3 butanoïque.

F = 86-86,5°

Br % = 43,67 (th. = 43,75)

Spectre de RMN : Tableau VI.



(6d) - Acide (±) érythro bromo-2 chloro-3 butanoïque.

F = 71-71,5°

P.M. = 199,7 (th. = 201,5)

Spectre de RMN : Tableau VI.

(7d) - Acide (±) érythro dibromo-2,3 butanoïque.

F = 85,5-86,5°

P.M. = 242,5 (th. = 246,5)

Spectre IR : -OH, 3300 à 2500 cm<sup>-1</sup>  
                   >C=O, 1730 cm<sup>-1</sup>

Spectre de RMN : Tableau VI.

(10b) - (Présumé : (±) chloro-3 hydroxy-4 butanoate d'éthyle).

Eb<sub>10</sub> = 103,5-105 (décomposition)

d<sub>20</sub> = 1,241                      n<sub>20</sub> = 1,462

Fraction instable dégageant HCl gazeux à température ambiante.

(11b) - (±) dichloro-3,4 butanoate d'éthyle.

Eb<sub>11</sub> = 89-89,5°                      d<sub>19</sub> = 1,214                      n<sub>19</sub> = 1,457

R.M. exp. = 41,51 (calc. = 42,00)

P.M. = 185,7 (th. = 185)

|           |                                                               |           |         |        |         |          |
|-----------|---------------------------------------------------------------|-----------|---------|--------|---------|----------|
| Analyse : | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Calc. % : | C 38,91 | H 5,41 | O 17,30 | Cl 38,38 |
|           |                                                               | Tr.       | 38,67   | 5,43   | 17,63   | 38,30    |

Spectre IR : >C=O, 1739 cm<sup>-1</sup>

(13b) - (±) bromo-3 chloro-4 butanoate d'éthyle.

Eb<sub>11,5</sub> = 105-105,5°                      d<sub>23</sub> = 1,478                      n<sub>23</sub> = 1,479



R.M. exp. = 44,03 (calc. = 44,19)

P.M. = 230,5 (th. = 229,5)

Analyse :  $C_6H_{10}BrClO_2$

Calc. % : C 31,40 H 4,39 Br 34,81 Cl 15,44 O 13,94

Tr. : 31,61 4,26 34,32 15,62 14,88

Spectre IR :  $>C=O$ ,  $1735\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau VIII.

(13a) - (±) bromo-3 chloro-4 butanoate de méthyle.

$Eb_{14} = 100-101,5^\circ$   $d_{21} = 1,566$   $n_{21} = 1,485$

R.M. exp. = 39,54 (calc. = 39,94)

P.M. = 214 (th. = 215,5)

Spectre IR :  $>C=O$ ,  $1744\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau VIII.

(14a) - (±) dibromo-3,4 butanoate de méthyle.

$Eb_{13} = 110-111^\circ$   $d_{21} = 1,832$   $n_{21} = 1,509$

R.M. exp. = 42,45 (calc. = 42,47)

P.M. = 263 (th. = 260)

Br % = 60,60 (th. = 61,49)

Spectre IR :  $>C=O$ ,  $1740\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau VIII.

(10c) - (±) hydroxy-3 chloro-4 butane nitrile.

$Eb_{13,5} = 135,5-137^\circ$   $d_{20} = 1,241$   $n_{20} = 1,470$

R.M. exp. = 26,88 (calc. = 26,84)

Analyse :  $C_4H_6ClNO$  Calc. % : C 40,17 H 5,02 Cl 29,70 N 11,71

Tr. : 40,02 5,02 29,14 11,64





(11c) - (±) dichloro-3,4 butane nitrile.

$Eb_{13,5} = 102,5-103,5^{\circ}$        $d_{17} = 1,302$        $n_{17} = 1,479$

R.M. exp. = 30,07 (calc. = 30,19)

Analyse :  $C_4H_5Cl_2N$     Calc. % : Cl 51,45    N 10,14  
Tr. :                    50,30        10,11

Spectre IR : -CN,  $2247\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IX.

(13c) - (±) bromo-3 chloro-4 butane nitrile.

$Eb_{10} = 108,5-109,5^{\circ}$        $d_{21} = 1,656$        $n_{21} = 1,514$

R.M. exp. = 32,97 (calc. = 33,09)

Analyse :  $C_4H_5BrClN$     Calc. % : C 26,30    Br 43,84    Cl 19,44    N 7,67  
Tr. :                    26,58        43,55        19,43        7,66

Spectre IR : -CN,  $2237\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IX.

(14c) - (±) dibromo-3,4 butane nitrile.

$Eb_{10,5} = 124-125^{\circ}$        $d_{20} = 1,968$        $n_{20} = 1,541$

R.M. exp. = 36,32 (calc. = 36,27)

Analyse :  $C_4H_5Br_2N$     Calc. % : C 21,14    Br 70,48    N 6,17  
Tr. :                    21,93        69,20        6,29

Spectre IR : -CN,  $2237\text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IX.

(10d) - Acide (±) chloro-3 hydroxy-4 butanoïque.

$Eb_{11} = 104-106^{\circ}$        $d_{22} = 1,406$        $n_{22} = 1,479$

P.M. = 139 (th. = 138,5)

Spectre de RMN : Tableau X.



(11d) - Acide (±) dichloro-3,4 butanoïque.

F = 48-49°

P.M. = 155,5 (th. = 157)

Spectre IR : -OH, 3700 à 2500  $\text{cm}^{-1}$   
                  >C=O, 1712  $\text{cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau X.

(13d) - Acide (±) bromo-3 chloro-4 butanoïque.

F = 50-51°

P.M. = 197,5 (th. = 201,5)

Spectre IR : -OH, 3500 à 2500  $\text{cm}^{-1}$   
                  >C=O, 1717  $\text{cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau X.

(14d) - Acide (±) dibromo-3,4 butanoïque.

F = 48,5-49,5°

P.M. = 245 (th. = 246)

Spectre IR : -OH, 3500 à 2500  $\text{cm}^{-1}$   
                  >C=O, 1720  $\text{cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau X.

## II - REACTIONS ANALYTIQUES

Destinées à confirmer la formule de certains dérivés saturés, la plupart d'entre elles font appel à une déshydrohalogénéation sous l'action de la pyridine ou de la soude.

a) On porte au bain-marie sous agitation pendant 5 heures un mélange de



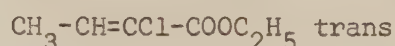
0,22 mole du dérivé étudié et 70 cm<sup>3</sup> de pyridine. On ajoute ensuite 200 cm<sup>3</sup> d'eau, décante, extrait à l'éther, sèche et distille.

b) A une solution froide (0 à 5°C) de 0,45 mole du composé étudié dans 300 cm<sup>3</sup> d'eau, on ajoute goutte à goutte sous agitation et refroidissement 200 g d'une solution de soude à 10 %.

l'addition terminée, on extrait à l'éther, sèche et distille. Au départ des acides, on acidifie franchement avant l'extraction.

Nous donnons une description des produits éthyléniques ainsi obtenus.

1) Au départ du dichloro-2,3 butanoate d'éthyle 4b (pyridine).



Eb<sub>12,5</sub> = 63-64°                      d<sub>20</sub> = 1,105                      n<sub>20</sub> = 1,452

R.M. exp. = 36,30 (calc. = 36,32)

P.M. = 147 (th. = 148,5)

Spectre IR :    >C=O, 1712 cm<sup>-1</sup>  
                  >C=C<, 1735 cm<sup>-1</sup>

2) Au départ du dibromo-2,3 butanoate d'éthyle 7b (pyridine)  
ou du bromo-2 chloro-3 butanoate d'éthyle 6b (éthylate de sodium).



Eb<sub>12</sub> = 74-75°                      d<sub>20</sub> = 1,394                      n<sub>20</sub> = 1,477

R.M. exp. = 38,11 (calc. = 38,95)

P.M. = 191,6 (th. = 193)

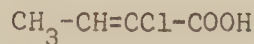
|           |                                                |           |         |        |          |         |
|-----------|------------------------------------------------|-----------|---------|--------|----------|---------|
| Analyse : | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> BrO <sub>2</sub> | Calc. % : | C 37,30 | H 4,66 | Br 41,45 | O 16,58 |
|           |                                                | Tr. :     | 37,49   | 4,80   | 41,47    | 16,70   |

Spectre IR :    >C=O, 1695 cm<sup>-1</sup>  
                  >C=C<, 1618 cm<sup>-1</sup>





- 3) Au départ de l'acide dichloro-2,3 butanoïque 4d (soude).



F = 99-99,5°

P.M. = 119,8 (th. = 120,5)

- 4) Au départ du dichloro-3,4 butanoate d'éthyle 11b (soude)  
ou du bromo-3 chloro-4 butanoate d'éthyle 13b (soude).



Eb<sub>14</sub> = 82-82,5°

d<sub>20</sub> = 1,113

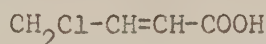
n<sub>20</sub> = 1,462

P.M. = 147,3 (th. = 148,5)

Cl % = 23,52 (th. = 23,90)

Spectre IR :  $\text{>C=O}$ , 1718 cm<sup>-1</sup>  
 $\text{>C=C<}$ , 1661 cm<sup>-1</sup>

- 5) Au départ de l'acide dichloro-3,4 butanoïque 11d (soude).



F = 80-81°

P.M. = 119,5 (th. = 120,5)

- 6) Au départ du dibromo-3,4 butane nitrile 14c (soude).



Eb<sub>12</sub> = 76,5-77°

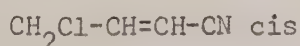
d<sub>20</sub> = 1,509

n<sub>20</sub> = 1,516

Analyse : C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BrCN Calc. % : Br 54,79 N 9,58

Tr. : 53,77 9,95

- 7) Au départ du chloro-4 bromo-3 butane nitrile 13c (soude).



Eb<sub>15</sub> = 62,5-63°

d<sub>20</sub> = 1,118

n<sub>20</sub> = 1,476



R.M. exp. = 25,59 (calc. = 25,13)

Analyse :  $C_4H_4NCl$  Calc. % : C 47,29 N 13,79 Cl 34,97  
Tr. : 47,34 13,82 35,32

Spectre IR : -CN,  $2230\text{ cm}^{-1}$   
>C=C<,  $1629\text{ cm}^{-1}$   
C-H (cis),  $772\text{ cm}^{-1}$



$Eb_{13} = 76,5-77^\circ$   $d_{20} = 1,188$   $n_{20} = 1,488$

R.M. exp. = 24,63 (calc. = 25,13)

N % = 13,82 (th. = 13,79)

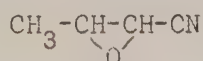
Spectre IR : -CN,  $2230\text{ cm}^{-1}$   
>C=C<,  $1642\text{ cm}^{-1}$   
C-H (trans),  $966\text{ cm}^{-1}$

Dans le but d'accéder aux époxydes, nous avons soumis des chlorhydrines à l'action de la potasse.

A un mélange refroidi de 0,18 mole de chlorhydrine dans  $50\text{ cm}^3$  d'eau, on ajoute par fractions une solution de 10 g de potasse dans  $200\text{ cm}^3$  d'eau, en maintenant la température entre 0 et  $5^\circ\text{C}$ . On neutralise, extrait à l'éther et sèche sur  $Na_2SO_4$ . Après élimination du solvant, on soumet à distillation.

Nous avons pu ainsi obtenir :

1) Au départ du chloro-2 hydroxy-3 butane nitrile 3c.



$Eb_{60} = 72,5-75^\circ$   $d_{20} = 0,998$   $n_{20} = 1,409$

Analyse :  $C_4H_5NO$  Calc. % : C 57,83 N 16,87 O 19,27  
Tr. : 57,42 16,93 19,93









D - ACTION DE L'HYPOCHLORITE  
ET DE L'HYPOBROMITE DE TER-BUTYLE

A une solution froide de 1 mole d'éthylénique dans 900 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre, on ajoute par petites fractions, sous agitation et en refroidissant au bain de glace, 1 mole de réactif.

A la fin de l'addition, on laisse revenir à température normale et poursuit l'agitation pendant quelques heures jusqu'à décoloration complète de la solution jaune.

On évapore ensuite le méthanol à pression atmosphérique et soumet le produit à distillation.

Dans le cas de la saturation des acides, il est préférable d'évaporer le méthanol sous vide partiel (chauffage minimum) afin d'éviter l'estérification du dérivé saturé.

Enfin, nous avons noté que les deux réactifs d'halogénéation étaient sans action sur les nitriles crotoniques cis et trans.

## DESCRIPTION DES PRODUITS FORMES

(8a) - ( $\pm$ ) érythro chloro-2 méthoxy-3 butanoate de méthyle.

|                                                                                         |                                                                                               |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| $\text{Eb}_{17,5} = 78-79,5^{\circ}$<br>Analyse : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ | $d_{22} = 1,128$<br>Calc. % : C 43,25 H 6,60 Cl 21,32 O 28,83<br>Tr. : 43,47 6,62 21,52 28,96 | $n_{22} = 1,428$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|

Spectre IR :  $\text{>C=O}$ ,  $1760 \text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV.

(8a') -  $(\pm)$  thréo chloro-2 méthoxy-3 butanoate de méthyle.

Spectre IR :  $\text{>C=O}$ ,  $1745 \text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IV.







F = 51-52°

Analyse :  $C_5H_9ClO_3$     Calc. % :    C 39,36    Cl 23,26    O 31,48  
Tr. :                    39,40            23,08            31,46

Spectre IR :     $>C=O$ , 1720  $cm^{-1}$   
                  -OH, 3400 à 2800  $cm^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau VI.

(8d) - Acide (±) thréo chloro-2 méthoxy-3 butanoïque.

F = 63-64°

Spectre de RMN : Tableau VI.

(9d) - Acide (±) érythro bromo-2 méthoxy-3 butanoïque.

F = 58,5-59°

P.M. = 195,5 (th. = 197)

Spectre IR :     $>C=O$ , 1720  $cm^{-1}$   
                  -OH, 3400 à 2500  $cm^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau VI.

(9d') - Acide (±) thréo bromo-2 méthoxy-3 butanoïque.

Spectre de RMN : Tableau VI.

La saturation par l'hypochlorite de ter-butyle du vinylacétate de méthyle conduit à un produit :  $Eb_{13} = 87-87,5^\circ$  constitué par un mélange (50 % - 50 %) des deux esters 15a et 16a séparables par CPV :

(15a) - (±) chloro-3 méthoxy-4 butanoate de méthyle.

$d_{21} = 1,173$                      $n_{21} = 1,428$

Spectre IR :     $>C=O$ , 1740  $cm^{-1}$





Spectre de RMN : Tableau VIII.

(16a) - (±) méthoxy-3 chloro-4 butanoate de méthyle.

$$d_{21} = 1,214 \quad n_{21} = 1,432$$

Spectre IR :  $\text{>C=O}, 1738 \text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau VIII.

L'action de l'hypobromite de ter-butyle sur l'ester vinylacétique conduit à un produit :

$$Eb_{13} = 98-99^{\circ} \quad d_{22} = 1,455 \quad n_{22} = 1,462$$

Seul, le spectre de RMN permet de conclure à la présence de deux constituants, d'après les déplacements respectifs des groupements  $\text{OCH}_3$  et  $\text{COOCH}_3$ .

(17a) :  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$

(18a) :  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$

Nous avons traité ce mélange par la pipéridine ; la phase liquide recueillie, séparée en CPV, permet d'obtenir d'une part l'ester 18a pur, d'autre part le  $\gamma$ -pipéridinocrotonate de méthyle :

$$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} - \text{CH}_2^c - \text{CH}^b = \text{CH}^a - \text{COOCH}_3 \\ \delta \text{ ppm } \left\{ \begin{array}{ccccc} 1,50 & 3,05 & 6,88 & 5,87 & 3,70 \\ 2,40 & & & & \end{array} \right. \\ J_{ab} = 16,0 \text{ Hz} \quad J_{bc} = 6,0 \text{ Hz} \quad J_{ac} = 1,6 \text{ Hz} \end{array}$$

(15c) - (±) chloro-3 méthoxy-4 butane nitrile.

$$Eb_{14} = 90-91^{\circ} \quad d_{22} = 1,127 \quad n_{22} = 1,438$$

R.M. exp. = 31,20 (calc. = 31,80)

Spectre IR :  $-\text{CN}, 2250 \text{ cm}^{-1}$

Spectre de RMN : Tableau IX.



(16c) - (±) méthoxy-3 chloro-4 butane nitrile.

(Eb<sub>14</sub> = 102-105°) Cette fraction est impure et contient de fortes proportions du produit (15c). Les constantes de ce mélange sont les suivantes :

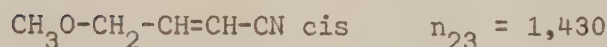
$$d_{22} = 1,196 \quad n_{22} = 1,439$$

Spectre IR : -CN, 2240 cm<sup>-1</sup> et 2250 cm<sup>-1</sup>

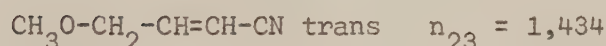
Spectre de RMN : Tableau IX.

Le nitrile 15c, en solution étherée froide, a été traité par un léger excès de pyridine. On filtre le précipité de chlorhydrate et chasse l'éther sous vide. La CPV permet de séparer deux constituants : les isomères cis et trans du nitrile γ-méthoxycrotonique.

Spectres de RMN : Tableau XII.



Spectre IR : -CN, 2220 cm<sup>-1</sup>  
>C=C<, 1625 cm<sup>-1</sup>



Spectre IR : -CN, 2220 cm<sup>-1</sup>  
>C=C<, 1635 cm<sup>-1</sup>

(17c) - (±) bromo-3 méthoxy-4 butane nitrile.

$$Eb_{13} = 106-107^{\circ} \quad d_{22} = 1,494 \quad n_{22} = 1,472$$

Spectre IR : -CN, 2250 cm<sup>-1</sup>

Spectre de RMN : Tableau IX.

(18c) - (±) méthoxy-3 bromo-4 butane nitrile.

$$Eb_{13} = 115-118^{\circ} \quad d_{22} = 1,566 \quad n_{22} = 1,494$$

Spectre IR : -CN, 2250 cm<sup>-1</sup>

Les constantes physiques de ce produit laissent entrevoir la









E - ACTION DES HALOGENURES DE SULFENYLES

A un mélange de 0,5 mole d'éthylénique, 100 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthylène anhydre et 0,5 g de carbonate de calcium, refroidi à -20°, on ajoute goutte à goutte sous agitation et refroidissement, 0,5 mole de chlorure de sulfényle. L'addition terminée, on poursuit l'agitation, à froid, pendant 1h 30 à 2h, filtre, puis chasse le solvant sous vide sans chauffer (bain d'eau froide).

Le produit brut ainsi obtenu est analysé immédiatement par spectrographie de RMN. Les spectres sont rassemblés dans les tableaux XIII, XVI et XIX.

Transposition du produit brut.

On réalise une solution à 40 % du produit saturé brut dans le chloroforme et chauffe à reflux pendant 24 heures en présence d'une goutte d'acide sulfurique. On chasse ensuite le solvant sous vide en tiédissant, et observe le produit résultant de la transposition par spectrographie de RMN.

Les spectres des produits transposés sont rassemblés dans les tableaux XIV, XVII et XIX.

Eliminations d'hydracide.

Certains composés saturés, provenant soit du produit brut, soit du produit transposé, éliminent facilement une molécule d'hydracide sous l'action de la triéthylamine. On opère de la façon suivante :

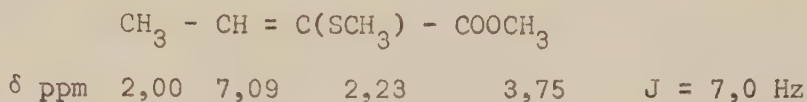
A une solution froide (0°) de 0,06 mole de dérivé dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, on ajoute sous agitation et refroidissement une solution de 0,30 mole de triéthylamine dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther. A la fin de l'addition, on filtre le précipité de chlorhydrate d'amine et évapore l'éther et l'amine en excès, sous vide partiel, puis sous vide poussé.



Les composés ainsi obtenus sont soumis directement à la spectrographie de RMN.

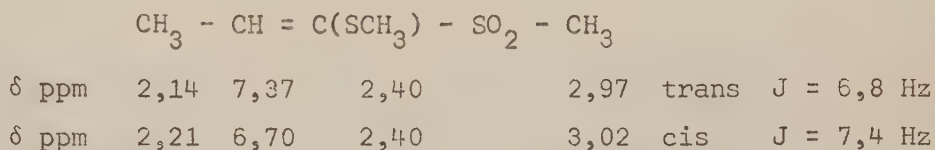
- 1) Au départ du chloro-2 méthylthio-1 butanoate de méthyle 19b :

Nous avons obtenu le méthylthio-2 butène-2 oate de méthyle.



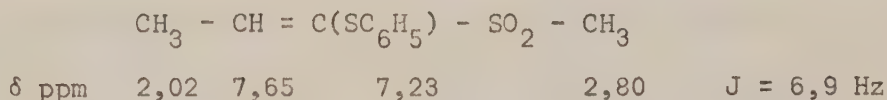
- 2) Au départ de la (méthylthio-1 chloro-2)propyl méthyl sulfone 22b :

Nous avons obtenu les (méthylthio-1 propène-1)yl méthyl sulfones cis et trans.

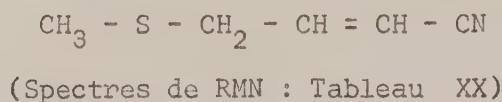


- 3) Au départ de la (phénylthio-1 chloro-2)propyl méthyl sulfone 23b :

Nous avons obtenu la (phénylthio-1 propène-1)yl méthyl sulfone trans :



- 4) Le chloro-3 méthylthio-4 butane nitrile 31a conduit aux méthylthio-4 butène-2 nitriles cis et trans.



-.:-:-:-:-:-:-:-:-

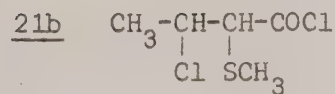
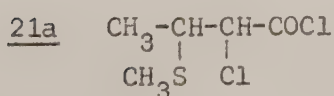
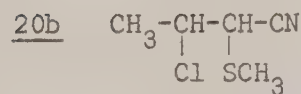
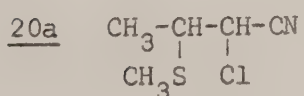
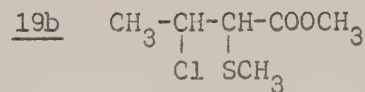
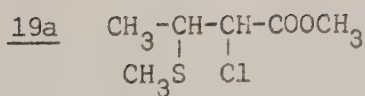
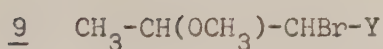
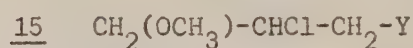
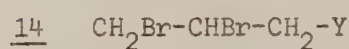
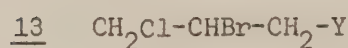
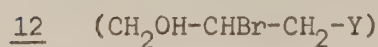
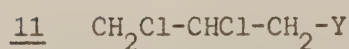
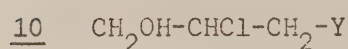
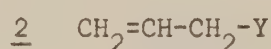
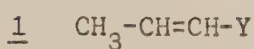


## INDEX NUMERIQUE DES PRODUITS

(a) : Y = COOCH<sub>3</sub>(b) : Y = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

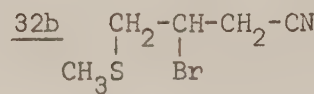
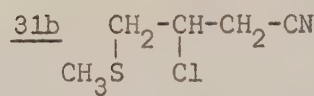
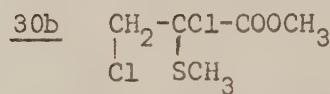
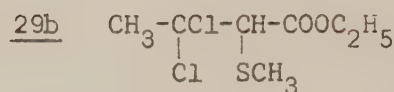
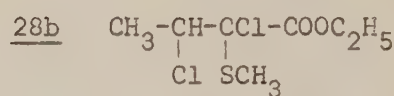
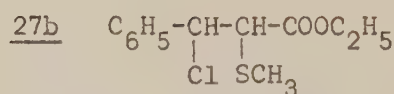
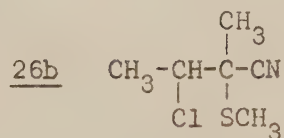
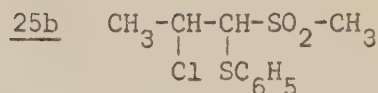
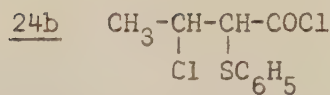
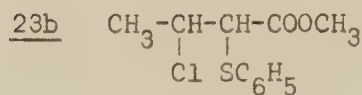
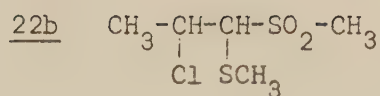
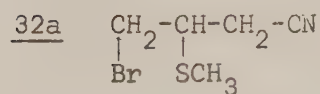
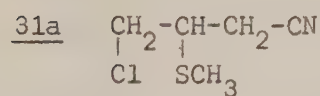
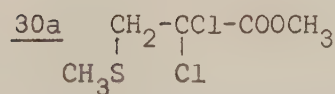
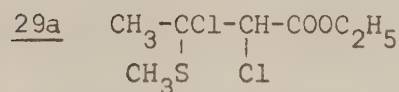
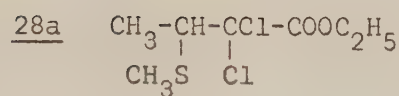
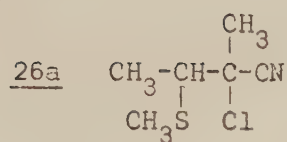
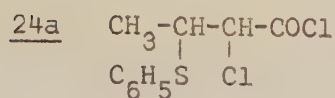
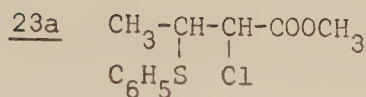
(c) : Y = CN

(d) : Y = COOH









-----



B I B L I O G R A P H I E

-----

- (1) a- P. MELIKOFF, Ann. Chem., 1885, 234, 198.  
b- P. MELIKOFF, Ann. Chem., 1891, 266, 358.
- (2) L. MOELANTS, Bull. Soc. chim. belges, 1943, 52, 53.
- (3) R. FROGNIER et F. VAN GOETSENHOVEN,  
Bull. Soc. chim. belges, 1933, 42, 391.
- (4) C. RAPPE, Acta chem. scand., 1963, 17, 2766.
- (5) P. BRUYLANTS, Bull. Soc. chim. belges, 1922, 31, 225.
- (6) R. RAMBAUD et M. VESSIERE, Bull. Soc. chim., 1960, 1114.
- (7) A. DADIEU, A. PONGRATZ, K.W.F. KOHLRAUSCH, Monatsh. Chem., 1932, 60, 211.
- (8) D. BIQUARD, P. GRAMMATICAKIS, Bull. Soc. chim., 1939, (5)6, 1612.
- (9) C.C. PRICE, R.G. GILLIS, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 4750.
- (10) D.E. O'CONNOR, W.I. LYNESS, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 3840.
- (11) H.O. HOUSE, G.H. RASMUSSEN, J. org. Chem., 1961, 26, 4278.
- (12) R.E. BUCKLES, G.V. MOCK et L. LOCATELL, Chem. Rev., 1955, 55, 659.
- (13) Y. MIALHE et R. VESSIERE, Bull. Soc. chim., 1968, 4181.
- (14) P. PFEIFFER, Chem. Ber., 1910, 43, 3039.
- (15) W. AUTENRIETH, Ann. Chem., 1890, 259, 359.
- (16) A. MICHAEL et W. SCHULTHEISS, J. prakt. Chem., 1892, 46, 236.
- (17) C.S. MARVEL, J. amer. chem. Soc., 1940, 62, 3496.
- (18) R. RAMBAUD et S. DURIF, Bull. Soc. chim., 1948, 942.
- (19) L. FALAISE et R. FROGNIER, Bull. Soc. chim. belges, 1933, 42, 427.
- (20) Organic Syntheses, Vol. XXIV, p 96.
- (21) G. BRAUN, J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 3185.
- (22) S. MARMOR, J.G. MAROSKI, J. org. Chem., 1966, 31, 4278.
- (23) A. KERGOMARD, Bull. Soc. chim., 1961, 2360.
- (24) E.R. BUCHMAN et D.R. HOWTON, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 2517.
- (25) R.E. BUCKLES, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 1157.
- (26) J.M. GENESTE et A. KERGOMARD, Bull. Soc. chim., 1963, 470.
- (27) M. NAUDET, P. MARIANI et A.M. SIOUFFI, Bull. Soc. chim., 1967, 1906.
- (28) A. BRESSON, G. DAUPHIN, J.M. GENESTE, A. KERGOMARD et A. LACOURT,  
Bull. Soc. chim., 1970, 2432.
- (29) B. BLOURY, M. LAROCHE et P. RUMPF, Bull. Soc. chim., 1964, 1240.
- (30) M. ANBAR et D. GINSBURG, Chem. Rev., 1954, 925.
- (31) A. MICHAEL et J. BROWNE, J. amer. chem. Soc., 1893, 9, 285.



- (32) F.D. CHATTAWAY et H. IRVING, J. chem. Soc., 1929, 1038.
- (33) G. DARZENS et A. LEVY, C. R. Acad. Sci., 1937, 204, 272.
- (34) T.C. OWEN, C.L. GLADYS et L. FIELD, J. chem. Soc., 1962, 94, 502.
- (35) R. RAMBAUD, Bull. Soc. chim., 1934, (5)1, 1338.
- (36) A. MICHAEL et O.D.E. BUNGE, Chem. Ber., 1908, 41, 2911.  
Bull. Soc. chim., 1909, IV, 882.
- (37) C.A. KINGSBURY, J. org. Chem., 1968, 33, 1128.
- (38) L.E. ERICKSON, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 1867.
- (39) F. ANET, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 747.
- (40) R. VESSIERE, Thèse de Doctorat d'Etat, Clermont-Ferrand, 1958, n° 22 E.
- (41) A. BROCHE et R. RAMBAUD, C. R. Acad. Sci., 1944, 218, 881.
- (42) Y. MIALHE, Thèse de Doctorat d'Etat, Clermont-Ferrand, 1969, n° E 107.
- (43) R. RAMBAUD, C. R. Acad. Sci., 1944, 218, 881.
- (44) R. LESPIEAU, C. R. Acad. Sci., 1900, 129, 225.
- (45) Wingfood. Corp., Brevet américain, A.P. 2 429 031.  
Chem. Abst., 1948, 587.
- (46) P. BRUYLANTS, Bull. Soc. chim. belges, 1949, 58, 14.
- (47) R. LESPIEAU, C. R. Acad. Sci., 1903, 136, 1265.
- (48) J.G. TRAINHAM et W.C. BAIRD, J. org. Chem., 1962, 27, 3189.
- (49) W.H. PUTERBAUGH et M.S. NEWMAN, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 3469.
- (50) H. BILKE & Mitarb., J. prakt. Chem., 1969, 311, 1037.
- (51) A. PINNER, Chem. Ber., 1879, 12, 2056.
- (52) R. LESPIEAU, C. R. Acad. Sci., 1905, 139, 738.
- (53) N. KHARASCH et C.M. BUESS, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 2724.
- (54) N. KHARASCH et A.J. HAVLIK, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3734.
- (55) W.L. ORR et N. KHARASCH, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 6030.
- (56) D.R. HOGG et N. KHARASCH, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 2728.
- (57) A.J. HAVLIK et N. KHARASCH, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 1150.
- (58) D.J. CRAM, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 3883.
- (59) W.A. THALER, J. org. Chem., 1969, 34, 871.
- (60) W.H. MUELLER, Angew. Chem. Internat. Edition, 1969, 8, 482.
- (61) W.A. THALER, W.H. MUELLER et P.E. BUTLER,  
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 2069.
- (62) W.H. MUELLER et P.E. BUTLER, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 2075.
- (63) V. CHALO, G. MODENA et G. SCORRANO, J. chem. Soc. C, 1968, 1339.
- (64) G. KRESZE et W. KOSBAHN, Ann. Chem., 1970, 731, 67.
- (65) R. VESSIERE et D. GAUDRY, Résultats inédits.
- (66) J. PAASIVIRTA et A. TENHOSAARI, Suomen Kemistil, 1969, 42, 220.
- (67) J. CROSBY et C.J.M. STIRLING, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 6869.
- (68) H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 1968, 791.





- (69) P. CAUBERE, Bull. Soc. chim., 1966, 1293.
- (70) W.H. MUELLER et P.E. BUTLER, J. org. Chem., 1968, 33, 2643.
- (71) D.C. OWSLEY, G.K. HELMKAMP et M.F. RETTIG,  
J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 5239.
- (72) F.G. BORDWELL et W.T. BRANNEN, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 4645.
- (73) A.A. BOTHNER-BY et C. NAAR-COLIN, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 743.
- (74) N. SHEPPARD et J.J. TURNER, Proc. Roy. Soc., 1959, A-252, 506.

-:-:-:-:-



- TABLE DES MATIERES -

---

|                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction                                                                                                                              | 1  |
| CHAPITRE I. Méthodes d'accès aux matières premières et aux réactifs.                                                                      |    |
|                                                                                                                                           | 3  |
| CHAPITRE II. Action des acides hypochloreux et hypobromeux, de l'hypochlorite et de l'hypobromite de tert-butyle en série crotonique.     |    |
|                                                                                                                                           | 10 |
| a)- Esters                                                                                                                                | 10 |
| b)- Nitriles                                                                                                                              | 19 |
| c)- Acides                                                                                                                                | 22 |
| Discussion                                                                                                                                | 28 |
| CHAPITRE III. Action des acides hypochloreux et hypobromeux, de l'hypochlorite et de l'hypobromite de tert-butyle en série vinylacétique. |    |
|                                                                                                                                           | 32 |
| a)- Esters                                                                                                                                | 32 |
| b)- Nitrile                                                                                                                               | 36 |
| c)- Acide                                                                                                                                 | 40 |
| Discussion                                                                                                                                | 46 |
| CONCLUSION                                                                                                                                | 52 |
| CHAPITRE IV. Addition des chlorures de sulfényles                                                                                         |    |
| - Stéréochimie de l'addition                                                                                                              | 57 |
| - Influence de la nature des substituants portés par la double liaison sur l'orientation de la réaction                                   | 66 |
| - Influence de la nature de l'halogénure de sulfényle                                                                                     | 70 |



|                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| - Influence d'un groupe méthyle porté par les car-<br>bones $\alpha$ ou $\beta$ sur l'ouverture de l'ion episulfo-<br>nium - - - - - | 77  |
| - Action du chlorure de méthane sulfényle sur :                                                                                      |     |
| A)- Le cinnamate d'éthyle trans - - - - -                                                                                            | 80  |
| B)- L' $\alpha$ -chlorocrotonate d'éthyle trans - - - - -                                                                            | 81  |
| C)- Le $\beta$ -chlorocrotonate d'éthyle trans - - - - -                                                                             | 82  |
| D)- L' $\alpha$ -chloroacrylate de méthyle - - - - -                                                                                 | 83  |
| E)- Le nitrile vinylacétique - - - - -                                                                                               | 85  |
| Discussion - - - - -                                                                                                                 | 90  |
| CHAPITRE V .- - - - -                                                                                                                | 95  |
| - Réaction de transposition. Mécanisme réactionnel.- -                                                                               | 95  |
| - Analyse conformationnelle. - - - - -                                                                                               | 102 |
| CHAPITRE VI . Partie expérimentale - - - - -                                                                                         | 115 |
| - Indications générales - - - - -                                                                                                    | 115 |
| - Matières premières. Réactifs. - - - - -                                                                                            | 116 |
| - Action des acides hypochloreux et hypobromeux - - -                                                                                | 126 |
| - Action de l'hypochlorite et de l'hypobromite de<br>ter-butyle - - - - -                                                            | 143 |
| - Action des halogénures de sulfényles - - - - -                                                                                     | 149 |
| Index numérique des produits - - - - -                                                                                               | 151 |
| BIBLIOGRAPHIE - - - - -                                                                                                              | 153 |

-----





Série : E

n° : 147

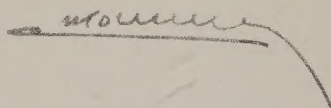
VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Ferrand, le 1er Avril 1971.

Le Président,



  
R. KOHLMULLER









